UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

Ausgegeben: 16. Mai 1949

BAND 112 JANUAR 1949 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

[zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

PROF. DR. LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

DOZ. DR. F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

INHALT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Müller, F. H. (Weilburg), Thixotrope Zustände bei hochmolekularen Substanzen (m. 2 Abb.) 1

Jordan, P. (Hamburg), Die Molekülstruktur der Hämocyanine (mit 11 Abb.) 7

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Münster, A. (Wiesbaden-Kostheim), Über eine Ableitung der allgemeinen Gleichung für die Verdünnungsentropie der verdünnten athermischen Lösung 13

Aus dem früheren Institut für chem. Technologie synthetischer Fasern an der früheren Techn. Hochschule zu Breslau

Lauer, K. (Alexandria), **Wilde, O.** und **Dobberstein, O.**, Zur Kenntnis des Lösungszustandes des Zellulosexanthogenats in Viskosen (mit 16 Abb.) 16

Aus dem Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Dresden

Kalauch, C. (Dresden), Der Einfluß der Grenzflächenladung von Membranen auf Vorgänge bei der Dialyse u. Elektrodialyse (mit 8 Abb.) 21

Ramsauer, R. (Oldenburg), Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung Teil III: Verschleiß u. Grenzschichtreibung (m. 3 Abb.) 26

Wagenknecht, Fr. (Heidelberg), Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen-(III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld (mit 11 Abb.) 35

Auerbach, R. (Neumünster in Holstein), Die elektrische Leitfähigkeit fester Dispersoide (mit 10 Abb.) 60

Berichtigungen

Jebsen-Marwedel, H., Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Grenzflächenspannung"
Umstätter, H., Zur Frage der Kavitation
Umstätter, H., Zur Kinetik präkristalliner Phasen
Umstätter, H., Zur Theorie des Filtereffektes . . . 66

Bücherbesprechungen 66

Referate:

III. Kolloidforschung 69
VI. Biochemie und Medizin 70

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster in Holstein), Schallgeschwindigkeit und Kapillarität.

Braune, H. und I. Richter (Hannover), Zur Thixotropie von Bentonitsuspensionen.

v. Eichborn (Königstein), Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren.

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens Teil II.

Lauer, K. (Alexandria), K. Mansch und B. Meske, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. II. Mitteilung. Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern.

Müller, F.H. (Weilburg), Apparatelle Methodik zur Bestimmung von Dehnungs- und Spannungs-Diagrammen an Einzelfasern unter extremen Bedingungen.

Peter, S. (Hannover), Über die Thixotrophie von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel.

Pfeiffer, H. (Bremen), Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotrophie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen.

Reitstötter, J. (Berlin), Die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen Rechtsschutz in Deutschland und für Deutsche im Ausland.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Veränderungen von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei Kunstfasern durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose (derivaten).

Späth, W. (Lustadt), Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse.

Späth, W. (Lustadt), Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische.

Thiele, H. (Kiel), Die Doppelbrechung von Seifensolen.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemische interessante Metalloide und anorganische Metallverbindungen.

Wannow, H. A. (Wennigsen) und Fr. Thormann, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose.

Weineck, E. (Magdeborn), Aggregation und Desaggregationsvorgänge beim Ultravirus.

Zahn, H. (Heidelberg), Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide.

Zwergal, A., Die Rolle der Kohlenwasserstoffe bei d. Herstellung synthetischer Fettprodukte durch Oxydation in Deutschland.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Professor Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Fernruf 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 24064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Auflage 1200 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24.— Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 112 | Januar 1949 | Heft 1

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Thixotrope Zustände bei hochmolekularen Substanzen

Ein Beitrag zum besonderen Verhalten von Polyurethanen

Von F. H. Müller-Marburg (Weilburg)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. 3. 1945, überarbeitet und neu eingegeben am 1. 3. 1949)

1. Unter Thixotropie versteht man bekanntlich jene Eigenschaft einer Substanz, sich durch Schütteln zu verflüssigen und nach längerem Stehen sich erneut zu verfestigen. Die Umwandlung ist also eine reversibele Sol-Gel-Umwandlung[1]).

Bekannte Beispiele für thixotrope Stoffe sind Eisenhydroxyd-Sole und Bentonit-Suspensionen[2]). Zur Erklärung der Erscheinung nimmt man die Bildung von lockeren Gerüsten zwischen den kolloiden Partikeln an, die die restliche Flüssigkeit immobilisieren. Geringe mechanische Beanspruchungen genügen, diese Gerüste zu zerbrechen, und es bedarf dann einer gewissen Zeit, bis sich die Struktur wieder hergestellt hat. In einzelnen Fällen kann man sich sogar ein detailliertes Bild über die eine Rolle spielenden Wechselwirkungskräfte bilden[3]).

2. Eine uns in die Hand gekommene Kunststoffplatte aus I-Kautschuk[4]) ließ folgende Eigenheiten beobachten: Das an sich sehr steife Material wird durch mehrmaliges Hinundherbiegen weich und hochelastisch wie Gummi. Die Änderung der elastischen Eigenschaften ist in ihrem Umfang verblüffend. Läßt man die Probe einige Tage liegen, so erreicht sie erneut ihre vorherige Steifheit (Abb. 1).

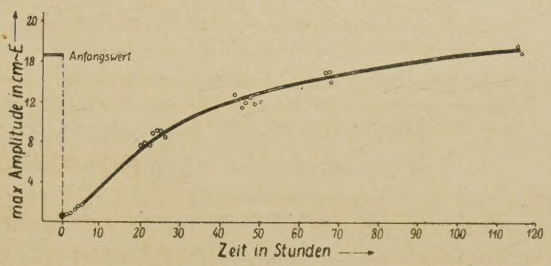


Abb. 1 Verlauf der Torsionselastizität als Funktion der Zeit nach einer thixotropen Erweichung der Probe.

Da dieses Verhalten dem einer thixotropen Substanz völlig analog ist, sollte man die Erscheinung wohl am einfachsten mit dem Namen hochpolymere Thixotropie kennzeichnen.

Dieses veränderte Verhalten bei mechanischen Beanspruchungen ist sicher nicht einer durch das Kneten entstehenden Erwärmung zuzuschreiben. Man kann z. B. die Probe sehr langsam kneten, gegebenenfalls auch unter Wasser, da bei der geringen und langsam verlaufenden Wasseraufnahme Quellungseffekte keine Rolle spielen können (Tab. I).

Tabelle I
Material: I-Folie

Versuchsnr.	Elastizitätsmodul E in kg/cm² vor der Behandlung	unmittelbar nach der Behandlung	1 Tag nach der Behandlung	Bemerkungen über die Behandlung
I	1890	740	—	gedehnt
II	1790	760	930	im Schraubstock gepreßt
III	1800	956	(1150)*)	in Wasser von 50° C getaucht
IV	1255	280	1160	unter Wasser bei 20° C 10 Min. lang geknetet

*) nach 6 Tagen gemessen.

[1]) Siehe z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. II (Leipzig 1932).

[2]) Weitere Beispiele: gewisse Bitumenproben, Anstrichfarben.

[3]) U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

[4]) Der Aufbau des Materials, der während der Versuche dem Verfasser noch nicht bekannt war, geht aus einem Aufsatz über Polyurethane von O. Beyer, Angew. Chemie A **59**, 257 (1947) (als Vortrag gehalten zur Chemiker-Tagung 1947 in Bonn) hervor. Adipinsäure-Glycol-Polyester mit einem geringen Gehalt an 3-wertigem Alkohol (etwa auf 26 Glycolreste ein Glycerin) ergibt beim Umsatz mit Isocyanaten nicht nur eine Kettenverlängerung, sondern eine gewisse, geringe Vernetzung (Vulkanisation) (S. 270).

Auch ein einmaliges kräftiges Dehnen gibt Erweichung, ebenso wie ein einmaliges Zusammenquetschen im Schraubstock. Allerdings läßt sich eine Erweichung durch entsprechendes Erwärmen ebenfalls erreichen. Um sicherzustellen, daß die Erweichung tatsächlich durch eine rein mechanische Beanspruchung unter Ausschluß jeglicher Erwärmung, d. h. im Falle einer isothermen Verformung eintritt, wurden die Versuchsbedingungen in verschiedenster Weise modifiziert. Es wurden Proben im Schraubstock innerhalb weniger Sekunden zusammengequetscht, oder ein anderes Mal die Gesamtverformung auf den Zeitraum von einer halben Stunde verteilt. Die entsprechenden Messungen des Elastizitätsmoduls zeigen, daß auch im zweiten Fall eine Erweichung von etwa gleichem Ausmaß stattfand (Tab. II). Die gemessenen

Tabelle II
Material: I-Folie

Versuchs-nr.	Elastizitätsmodul E in kg/cm²				Bemerkung. üb. die Behandlung
	vor	unmittelbar nach	1 Tag nach	2 Tage nach	
	der Behandlung				
I	1725	620	1200	1500	in 10 sec. gequetscht
II	1340	550	1200	1400	innerhalb 4 Min. gequetscht
III	1520	512	1410	1590	innerhalb 24Min. gequetscht

Werte sind naturgemäß, wie bei hochpolymeren Substanzen meist, nicht streng reproduzierbar, d. h. die Zahlenwerte streuen[5]). Sie pflegen ja bekanntlich normalerweise schon von Stelle zu Stelle bei derselben Kunststoffplatte zu variieren.

Bleibt eine zusammengequetschte oder verformte Probe ein oder zwei Tage unter Zwang in dieser Lage, so hat sie eine geprägte Form angenommen. Geringes Biegen genügt, um die Probe aus dieser geprägten Form vollständig in die ursprüngliche zurückfedern zu lassen[6]).

[5]) Z. B. zeigen neuerdings erhaltene Platten von I-Kautschuk, die in bereitwilligster Weise von der Dynamit-A. G. Troisdorf (Herrn Dr. H. Pinten) zur Verfügung gestellt wurden, den Effekt der hochpolymeren Thixotropie ebenfalls, wenngleich nach den Ergebnissen der vorläufigen Untersuchungen nicht so ausgeprägt, zumindest nicht bei normaler Zimmertemperatur.

[6]) So kann man in einer geeigneten Vorrichtung ein Band aus dem Material in weichem Zustand zu einer Schraubenform verdrillen. Nach einer passenden Zeit von 1—2 Tagen läßt sich dieses gewendelte Band aus der Einspannung heraus nehmen, ohne daß es seine Form ändert. Dehnt man es kräftig, dann verliert es die aufgeprägte Form. Eine gewisse restliche Verdrillung allerdings bleibt zunächst bestehen. Sie ist offensichtlich auf das Vorhandensein von Relaxationszeitmechanismen verschiedener Dauer zurückzuführen. Eine Erweichung durch Eintauchen in ca. 80° warmes Wasser führt ebenfalls zum sofortigen Aufdrillen. Hierbei bleibt keine Restverformung übrig, da nun sämtliche Relaxationsmechanismen offensichtlich sofort entspannt werden.

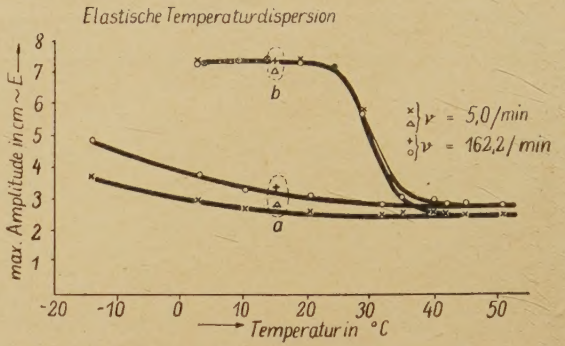


Abb. 2. Die Kurven stellen den relativen Verlauf des E-Moduls in Abhängigkeit von der Temperatur ansteigend bis 50° C, dann absteigend bis —15° C dar, gemessen bei zeitlich sinusförmig periodischer Verformung. Die Kurven verlaufen zum Teil bei verschiedenen Frequenzen verschieden. Die Meßmethode wurde anläßlich der Untersuchung der elastischen Dispersion entwickelt (vorgetragen in Stuttgart zur Bunsen-Tagung 1948). (Erstmalig vorgetragen in einem Kolloquium im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen, im Januar 1946.)
a) sofort nach Wiedererwärmung, b) 2 Tage später

Abb. 2 gibt die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls als Funktion der Temperatur wieder. Dabei zeigt sich, daß bei Wiederabkühlung der Probe vorerst der weichgemachte Zustand erhalten bleibt und erst im Laufe mehrerer Stunden bzw. eines Tages sich der hohe Elastizitätsmodul wieder einstellt. Der Verlauf der Kurve könnte zunächst vermuten lassen, daß bei Abkühlung auf genügend tiefe Temperaturen die Versteifung sofort eintreten sollte. Daher wurde ein Stück durch Erwärmung weichgemachter Substanz anschließend 15 Minuten in flüssige Luft gebracht und nach Wiedererwärmung der Elastizitätsmodul gemessen (Tabelle III). Das kurze Ausfrieren konnte, wie der Versuch zeigt, die Verstrammung der Probe in keiner Weise beschleunigen. Die in Abb. 2 auftretende Schleife ist also nicht mit einer rein thermischen Hysteresekurve gleichbedeutend.

Zusammengefaßt wurde also festgestellt: Der vorliegende I-Kautschuk läßt sich durch mechanische Verformung aus einem harten, steifen Zustand in einen weich-gummiähnlichen überführen, aus dem er dann im Laufe von Tagen wieder von selbst zu dem ursprünglichen steifen Verhalten zurückkehrt.

Als kurze Charakterisierung für die Erscheinung wäre der Begriff „hochpolymere Thixotropie" besonders passend.

Tabelle III
Material: I-Folie

Versuchsnr.	Elastizitätsmodul E in kg/cm² vor der Behandlung	Elastizitätsmodul E in kg/cm² unmittelbar nach der Behandlung	Bemerkungen über die Behandlung
V	2000	240	erweicht durch Erwärmung auf 50° C, gemessen sofort nach der Wiederabkühlung,
		240	anschließend 15 Min. in flüssige Luft getaucht und nach Wiedererwärmung gemessen

3. Man wird sich fragen, ob I-Kautschuk die einzige Substanz darstellt, an der diese Erscheinung beobachtet werden kann[7]). Vermutlich dürfte es sich bei der hochpolymeren Thixotropie ähnlich wie bei anderen Eigenschaften von Kunststoffen verhalten: So wurde auch die Kaltverstreckbarkeit zunächst an einem besonders geeigneten Beispiel gefunden und hat sich dann später als eine viel allgemeinere Eigenschaft, bei geeigneten Bedingungen, herausgestellt[8]). Wir haben aus diesem Grund eine Decelith-Folie (Polyisobutylen)[9]) untersucht. Das Material verändert nämlich bei erstmaligem Dehnen sein Aussehen etwas und geht aus einem pergamentartigen in einen mattweiß erscheinenden Zustand über. Die Messungen zeigen (Tab. 4), daß durch eine erstmalige Dehnung der gemessene Elastizitätsmodul stark herabgesetzt wird. Die Wiedererstarrung scheint dagegen sehr viel langsamer vor sich zu gehen, immerhin besteht auch hier eine deutliche Tendenz der Änderung der Werte in der erwarteten Richtung eines Anstiegs.

4. Man möchte gern eine Erklärung des beobachteten Tatbestandes suchen. Diese Erklärung sollte jedoch genügend allgemein sein, um nicht nur das Beispiel des gerade zufällig bei der Entdeckung der Erscheinung eine Rolle spielenden Polyurethans zu umfassen. Im Folgenden sei eine Erklärung

Tabelle IV
Material: Decelith-Folie (Polyisobutylen)

Dicke der Proben	0,4 mm	0,4 mm	0,71 mm	0,71 mm
E_1 unbehandelt Meßdehnung ca. 1–2 %	29,6 kg/cm²	28,5	36,5	34,7
E_{2a} einmal auf 300% gedehnt u. nach Entspannung anschließend gemessen	19,9 „	18,3	22,2	22,5
E_{2b} 4 Tage später gemessen	21,3	19,0	22,7	22,8

Anm.: Die Wiederversteifung ist gering, wenngleich in der zu erwartenden Richtung eines Anstieges des E-Moduls. Die Unterschiede von E_{2a} und E_{2b} können mit der z. Z. erreichten Meßgenauigkeit nicht als unbedingt sicher gelten.

versucht, die in gewisser Analogie zu dem anschaulichen Bild von der Thixotropie bei normalen Flüssigkeiten steht: Weichgummiähnliches Verhalten setzt nach den heute gültigen Anschauungen über das Zustandekommen von Hochelastizität einen mikroflüssigen Charakter des Systems voraus[10]). Es handelt sich bei diesen Stoffen stets um Substanzen, die aus fadenförmigen Molekülen aufgebaut sind, und deren einzelne Abschnitte infolge drehbarer Valenzbindungen eine relativ große Verformbarkeit zeigen. Im weichgummiartigen Zustand liegt ein Gewirr von verfilzten und miteinander verschlungenen Fadenmolekülen vor. Betrachtet man das zeitliche Schicksal eines Kettengliedes eines solchen Fadenmoleküls in einem Weichkautschuk, so liegt dieses keineswegs still. Es führt genau wie ein Molekül in einer Flüssigkeit — neben ultrarotfrequenten Schwingungen im Felde seiner Nachbarn — gewisse Translationen über größere Strecken aus, Platzwechsel mit Nachbarn. Der Unterschied gegenüber einer tatsächlichen Flüssigkeit ist der, daß ein Molekül in einer Flüssigkeit sich im Laufe der Zeit bei genügend langer Verfolgung von seinem ursprünglichen Punkt beliebig weit entfernen kann, während ein solches monomeres Glied durch die chemische Bindung an Nachbarglieder in seiner Translation behindert ist und nur Plätze innerhalb einer gewissen Umgebung erreichen kann. Das Flüssigkeitsmolekül diffundiert frei, der monomere Rest zeigt eine gebundene Diffusion innerhalb eines kleinen

[7]) Tatsächlich sind schon bei O. Beyer (loc. cit.) zwei weitere, allerdings ähnlich gebaute Substanzen, das Vulcopren und das Paracon von gleichem Verhalten genannt.

[8]) Hier soll demnächst eine zusammenfassende Darstellung von Versuchen an Polyvinylchlorid und anderen Substanzen gebracht werden.

[9]) Diese wurde freundlicherweise von den ehem. Celluloid-Fabriken, Eilenburg, zur Verfügung gestellt.

[10]) Siehe insbesondere die zahlreichen Arbeiten von W. Kuhn über die statistisch-thermodynamische Theorie der Kautschuk-Elastizität.

Bereiches[11]). Die Größe des Bereiches ist durch die Beweglichkeit oder Biegsamkeit der Molekülkette und durch andere Parameter, beispielsweise durch die Maschenweite des Netzes oder durch Verschlaufung der Ketten bestimmt. Es ist hierbei zunächst weniger wesentlich, daß außerdem noch ein quantitativer Unterschied für die Diffusion besteht: Der monomere Rest wird durch die Tatsache, daß auch eine Reihe von Nachbarresten bei jedem Platzwechsel in gewisser Weise beteiligt sein müssen[12]), eine geringere Platzwechselhäufigkeit haben als das freie Molekül in einer monomeren Flüssigkeit. Dies entspricht der Feststellung, daß im Gummi wesentlich höhere innere, bzw. „Mikro"-Viskositätswerte auftreten als in gewöhnlichen Flüssigkeiten.

Dieses Bild entspricht ganz den Vorstellungen der Eyringschen Flüssigkeitstheorie[13]) und wurde, wenn auch nicht gerade in dieser Form beschrieben, unter der sehr charakteristischen Kennzeichnung des „mikroflüssigen" Zustandes[14]) in die Literatur eingeführt. Der mikroflüssige Zustand wird, genau wie der flüssige Zustand, vom Verhältnis der Wärmeenergie kT zu den energetischen Wechselwirkungen der Molekülteile abhängen. Werden diese zu groß im Vergleich zu kT, so erfolgt die Festlegung der Molekülketten, das Einfrieren der Substanz. Die dabei auftretenden charakteristischen Änderungen gewisser Eigenschaften lassen sich mit diesem Bild interpretieren[15]). Dieser Einfriervorgang oder besser die gegenseitige Festlegung der Molekülketten bzw. ihrer monomeren Reste kann jedoch in verschiedener Weise erfolgen. Das Gewirr der Fadenmoleküle kann bei abnehmender Temperatur oder zunehmender Wechselwirkung immer geringere Beweglichkeit zeigen und schließlich in dieser ungeordneten Lagerung einfrieren. Man hat es dann mit einem amorphen System zu tun. Es kann jedoch auch sein, daß die spezifische Symmetrie und Stärke der Felder der Kettenabschnitte dazu führt, daß diese, soweit möglich, in eine geordnete Lage zueinander einschnappen. Es bilden sich streng geordnete Bereiche, Kristallite, zwischen denen nur ein Rest von amorphen Gebieten übrig bleibt[16]). Es liegt dann eine hochpolymere Substanz mit teilweiser kristalliner Struktur vor. Im Gebiet unter dem Einfrierpunkt stellen beide Substanzgruppen meist äußerlich nicht zu unterscheidende feste Stoffe dar[17]), soweit es ihre mechanischen Eigenschaften betrifft. Gewisse Unterschiede sind vielleicht in bezug auf Sprödigkeit oder ähnliche Größen noch zu erkennen. Oberhalb der Einfriertemperatur für die amorphen Gebiete in diesen Substanzen zeigen die amorphen Stoffe hochelastische oder kautschuk-elastische Eigenschaften, während die teilweise kristallinen einen hornartigen Charakter besitzen[18]) [19]).

Auf die hier gefundene Erscheinung angewendet, sollte man also vermuten, daß in dem strammen (hornartigen) Ausgangszustand ein I-Kautschuk eine teilweise kristallisierte Struktur besitzt, daß die erweichte I-Kautschuk-Probe dagegen dem amorphen Zustand entspricht. Die Erweichung besteht darin, daß die Kristallite in der Struktur durch die Behandlung zum Schmelzen gebracht werden, die Wiederverstrammung dagegen darin, daß sich die kristallisierten Bereiche erneut bilden. Die besondere Eigenart einer hochpolymere Thixotropie zeigenden Substanz wäre dann darin zu suchen, daß schon durch mechanische Deformationen die kristallinen Bereiche zum Schmelzen gebracht werden können, und daß die Wiederbildung der Kristallite eine meßbare, bestimmte Zeit beansprucht.

5. Es lag nahe, durch entsprechende Röntgendiagramme diese Vorstellung zu prüfen. Tatsächlich zeigt die unveränderte Probe sehr ausgeprägte kristalline Interferenzen neben einem gewissen amorphen Unter-

[11]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **108**, 70 (1944); — Kolloid-Z. **95**, 320 (1941); — im Kapitel 5 (Molekularphysik usw.) bei H. Stäger, Werkstoffkunde der elektrotechnischen Isolierstoffe (Berlin 1944), S. 313.

[12]) F. H. Müller, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **14**, 132 (1946); Kolloid-Z. **95**, 119 (1941). E. Jenckel, Z. phys. Chem. A **184**, 309 (1939). F. Würstlin, stellte durch dielektrische Untersuchungen über Einfriertemperaturen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad fest, daß bis zu 50 Reste beteiligt sind. Siehe z. B. Kolloid-Z. **110**, 71, (1948).

[13]) H. Eyring: The Theory of Rate Processes (New York und London 1941), J. chem. Physics **4**, 283 (1936).

[14]) Flüssigkeit m. fixierter Struktur: K. Ueberreiter, Z. phys. Chem. B **45**, 361 (1940); **46**, 157 (1940).

[15]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **45**, 202 (1939); H. Ueberreiter, loc. cit. und später.

[16]) Man kann bei bekanntem chemischem Bau in gewissem Maß voraussagen, zu welchem Verhalten eine Substanz neigen wird. Hochpolymere Assoziation: F. H. Müller, Kolloid-Z. **108**, 66 (1944).

[17]) Etwa: Polystyrol, Polyäthylen.

[18]) Unterhalb des Einfrierbereiches werden auch weitgehend kristalline Substanzen wie Zellulose fest und spröd (nach unveröffentlichten Untersuchungen).

[19]) Hierzu die Arbeit von K. Wolf (Ludwigshafen) (Vortrag in Heidelberg Chemikertagung 1946).

grund. Nach der Erweichung verschwinden die kristallinen Interferenzen vollkommen, und es zeigen sich die typischen amorphen Interferenzringe. Im Laufe der Wiedererstarrung bilden sich dann die kristallinen Interferenzen wieder zurück[20]).

Diese Untersuchungen dürften die molekular-physikalischen Vorgänge bei der Erscheinung der hochpolymeren Thixotropie weitgehend klarlegen: In einer im amorphen Zustand kautschukelastischen Substanz tritt durch die Bildung eines kristallinen Gerüstes eine mechanische Versteifung ein. Dieses Bild zeigt zugleich, daß die hochpolymere Thixotropie keine Einzelerscheinung beim Polyurethan sein kann, sondern daß es in mehr oder weniger ausgeprägter Form bei anderen, aber nicht bei allen, hochpolymeren Substanzen ebenfalls zu erwarten ist.

6. Thixotropes Verhalten einer Substanz wird in ganz spezieller Weise mit der Gestalt und dem Molekularfeld des monomeren Restes im Zusammenhang stehen. Das Kettenmolekül muß so beschaffen sein, daß es bei geeignetem Zusammentreffen mit anderen Kettenstücken in exakte und energetisch genügend feste Gitterlagen einschnappen kann. Andererseits darf die Bindung im Gitter nicht so groß sein, daß durch eine äußere Deformation die gegenseitige Bindung ohne Zerreißen der Hauptvalenzketten wieder gelöst werden kann. Außerdem muß das Molekularfeld so beschaffen sein, daß bei erzwungener amorpher Lagerung das erneute Einschnappen in gitterähnliche Lagerung nicht momentan erfolgt, sondern eine merkliche Zeit beansprucht, jedoch immerhin möglich ist. Diese Tatsachen scheinen besonders gut verwirklicht zu sein, wenn an den Molekülketten ganz bestimmte Stellen mit verhältnismäßig spezifisch wirkenden und mit der Entfernung ziemlich rasch abklingenden Kraftfeldern für die Kristallisation maßgebend sind, und wenn andererseits die Beweglichkeit der Kette im amorphen Zustand nicht allzu frei ist. Es ist klar, daß alle diese Größen stets im Verhältnis zur thermischen (Mikro)-Diffusion, zur Wärmebewegung der Ketten, betrachtet werden müssen. Für verschiedene Substanzen kann also thixotropes Verhalten in verschiedenen Temperaturbereichen erwartet werden. Für verschiedene Substanzen kann die zur Wiedererstarrung benötigte Zeit sehr unterschiedlich sein und außerdem muß diese von der Temperatur abhängen. So sollte auch nach dieser Vorstellung die Wiedererstarrung bei tiefen Temperaturen langsamer vor sich gehen als in der Nähe des thermischen Schmelzpunktes der Kristallite[21]). Es ist damit erklärt, daß z. B. die kurzzeitige Abkühlung der erweichten Probe auf die Temperatur der flüssigen Luft keine Beschleunigung der Verstrammung verursacht hat, ebenso wie bei längerer Tiefkühlung Verstrammung überhaupt nicht sollte stattfinden können.

Quantitative Voraussagen über die Vorgänge lassen sich erst nach Vorliegen weiterer Messungen, insbesondere über die Temperaturabhängigkeit der Wiedererstarrung, machen. Vom jetzigen Standpunkt aus kann man nur sagen, daß es eine obere Grenztemperatur geben muß, oberhalb der ein Einschnappen in Kristallagen nicht mehr energetisch stabil ist, weil die Bindungsenergie im Vergleich zur kinetischen Energie der Wärmebewegung zu klein ist. Je tiefer an sich die Temperatur, um so stabiler sollten Gitterlagerungen sein. Für die Zeit, die zum Kristallisieren benötigt wird, ist jedoch wesentlich maßgebender, wie häufig ein monomerer Rest in eine geeignete günstige Lage zum Einschnappen diffundieren kann. Mit sinkender Temperatur wird diese (gebundene) Diffusion stark abnehmen, etwa nach einer e-Funktion, und damit also die Zeit der Wiedererstarrung stark ansteigen. Es wird also eine untere Grenztemperatur existieren, bei welcher der amorphe Zustand ebenfalls nicht mehr in den teilweise kristallinen Zustand übergehen kann. Nur in dem Falle, daß zwischen beiden Temperaturen ein besonders großer Abstand ist, wird man eine Substanz mit ausgeprägter hochmolekularer Thixotropie finden.

7. Auf Grund dieses eben beschriebenen Bildes wird man die gefundenen Ergebnisse folgendermaßen interpretieren: Im I-Kautschuk wird die Kristallisation im wesentlichen durch die Polyesterkettenteile bestimmt. Diese besitzen in den Estergruppen Zentren, die zur Kristallisation führen. Die die Kristallisation verursachenden Kraftfelder dieser Zentren sind jedoch nicht so stark wie etwa die an den in den Polyamiden be-

[20]) Die seinerzeitigen Röntgendiagramme, die freundlicherweise von Herrn Dr. F. Günther aufgenommen wurden, gingen leider verloren.

[21]) Tatsächlich tritt diese Verzögerung der Rekristallisation beim Polyurethan in Versuchen sowohl von E. Jenckel als auch von W. Brenschede auf. (Z. Elektrochem., demnächst, vorgetragen im Sept. 1948 zur Bunsen-Tagung). Auch die Versuche von F. Würstlin (loc. cit.) lassen diesen Effekt dielektrisch deutlich erkennen.

findlichen maßgebenden Gruppen. (In den Polyamiden ist also nach dem Einschnappen ins Gitter die Bindung so fest, daß sie im Gegensatz zu den bei den Polyestern vorliegenden Verhältnissen durch äußere mechanische Kräfte nicht mehr gelöst werden kann). Die zwischen den Estergruppen liegende Paraffinkette gibt im amorphen Zustand genügend Freiheit für eine ausreichende gebundene Diffusion, die auch bis zu genügend geringen Temperaturen von ausreichender Größe bleibt. Auf diese Art entsteht ein passender Temperaturbereich für das thixotrope Verhalten. Die Kristallisationstendenz der Polyester ist im übrigen bekannt.

Bei dem Polyisobutylen besteht ebenfalls die Tendenz zur Kristallisation. Durch Parallelisierung der Ketten bei mechanischer Dehnung kann man sie bekanntlich fast momentan erzwingen[22]). Die Bindungskräfte im Kristallgitter sind wiederum genügend klein, wesentlich kleiner wahrscheinlich als bei den Polyestern, um die Lösung einer gitterähnlichen Struktur durch äußere mechanische Kräfte zu erzwingen. Die Rückbildung von Kristalliten jedoch geht sehr langsam vor sich, weil eben die Gitterbindungsenergie sehr gering ist und bei gewöhnlicher Temperatur in vielen Fällen schon eingeschnappte Stellen wieder aufschmelzen. Nur wenn sich genügend große Kristallitteile (Keime) gebildet haben, bleiben diese im weiteren stabil. Das Verhalten der untersuchten Decelith-Folie läßt vermuten, daß nach etwa einem Jahr auch hier die Wiederversteifung bis zum Ausgangswert stattgefunden haben dürfte.

Es existiert ein weiterer Fall, der schon vor langem ausführlich Gegenstand verschiedenster Untersuchungen war. Bei tieferen Temperaturen kann man bei normalem Naturkautschuk durch längeres Liegen eine Art Vulkanisationseffekt erreichen. M. Le Blanc und M. Kröger[23]) haben diesen Vorgang als „Vulkanisation auf Kälte" bezeichnet. Man weiß ferner, daß Naturkautschuk, der jahrelang bei Temperaturen in der Nähe von 10° C gelagert worden ist, weitgehend kristallisiert und mechanisch verstrammt. P. A. Thiessen und Kirsch[24]) haben gezeigt, daß diese Kristallisation unter Druck wesentlich beschleunigt werden kann. Dieser ganze Erscheinungskomplex dürfte als 3. Beispiel in die Gruppe der hochpolymeren Thixotropie hineinfallen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Polyisobutylen, nur daß der Temperaturbereich nach tiefen Temperaturen verlagert ist. Das entspricht vollkommen der Tatsache, daß die Kristallisation bei Dehnung beim Polyisobutylen leichter stattfindet als beim Polyisopren, wahrscheinlich wegen der Doppelbindung im Grundmolekül des letzteren.

8. Hochmolekulare Substanzen geben die Möglichkeit des Auftretens besonderer mechanischer und thermischer Eigenschaften. Eine solche Eigenschaft ist die der hier besprochenen hochpolymeren Thixotropie, eine andere derartige Eigenschaft ist die der Kaltverstreckbarkeit, die ebenfalls sich nicht als die Eigenschaft einer einzigen Substanz erwiesen hat, sondern als die einer Substanzgruppe, und bei der nach Untersuchungen am Polyvinylchlorid sich ebenfalls bestimmte Temperaturbereiche abgrenzen lassen. Es dürfte reizvoll sein, durch Erweiterung des Versuchsmaterials diese Eigenschaftsgruppen in ihrem Verhältnis zu dem Aufbau der Substanzen und in ihrem gegenseitigen Zusammenhang näher zu diskutieren.

Zusammenfassung

Anläßlich anderer Versuche angestellte Beobachtungen zeigten, daß gewisse hochpolymere Substanzen (z. B. gewisse Polyurethane) durch einfache mechanische Deformation von einem hornartig steifen Habitus in einen weichgummiartigen Zustand übergehen, der sich dann langsam und reversibel zum hornartigen Zustand zurück bildet. Dieser Effekt wurde wegen seiner Ähnlichkeit mit an Flüssigkeiten und Gelen bekannten Erscheinungen mit hochpolymerer Thixotropie bezeichnet. Die Zusammenhänge mit anderen Beobachtungen werden näher diskutiert.

Die Versuchsergebnisse entstanden noch in den Jahren 1944—45 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig. Die Veröffentlichung kam seinerzeit durch die Ereignisse am Kriegsende nicht mehr zustande.

Die Messungen wurden in sorgfältiger Weise durch Frau Ingeborg Sebening und Fräulein Elfriede Heye durchgeführt.

[22]) Aus der ungewöhnlich großen Zahl der dabei entstehender Interferenzen, muß man folgern, daß die gebildeten Kristallitbereiche sogar besonders hohe Gitterordnung aufweisen.

[23]) M. Le Blanc und M. Kröger, Kolloid-Z. **37**, 205 (1925); Ergebnisse angewandt. phys. Chem. **1**, 289 (Leipzig 1931).

[24]) P. A. Thiessen und Kirsch, Naturwiss. **26**, 387 (1939).

Die Molekülstruktur der Hämocyanine

Von P. Jordan (Hamburg)

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Febr 1949)

Unsere empirische Kenntnis des Hämoglobin-Moleküls ist seit kurzem wesentlich vertieft worden[1]). Ferner sind die Hämocyanine Gegenstand der Untersuchungen verschiedener Verfasser gewesen[2]); und die angesammelten empirischen Feststellungen geben vielseitige Prüfungsmöglichkeiten für jeden Versuch, ihren molekularen Bau genauer zu bestimmen. Im Folgenden soll ein solcher Versuch unternommen werden auf Grund theoretischer Gesichtspunkte, die der Verfasser skizziert hat[3]). Wir besprechen zunächst die auf Hämoglobin und die Hämocyanine bezüglichen Tatsachen, um klarzustellen, was wir als empirisch begründbar ansehen möchten, und um die experimentellen Daten in übersichtlicher und zugleich in kritisch präzisierter Form darzustellen.

Versuchsweise — und mit Vorbehalt — wollen wir auch einige andere Proteide mit betrachten, welche den genannten nahestehen: Erythrocruorine, Myoglobin, Myogen, Katalase, Phycocyan, Phycoerythrin, Cytochrom C, Peroxydase, Lactoperoxydase.

Bei Beschränkung auf eine Gruppe chemisch ähnlicher Proteide wird man erwarten dürfen, daß die von Svedberg entdeckten Ganzzahligkeitsbeziehungen der Molekulargewichte besonders deutlich hervortreten. In der Tat können die Molekulargewichte der fraglichen Moleküle und ihrer Spaltprodukte wahrscheinlich mit einer Genauigkeit von etwa ± 3% durch die Grundeinheit 17000 dargestellt werden. Diese rechnerisch bequeme Einheit, die wir hier bevorzugen wollen, ergibt weniger als 2% Abweichung einerseits gegenüber dem wohl exaktesten bekannten Molekulargewicht der ganzen Gruppe: Hämoglobin[4]) mit M = 66.700 unterscheidet sich nur weniger als 2% von 4 × 17000 = 68000. Andererseits stimmt 17000 innerhalb von 2% überein mit der von Svedberg[5]) für die Erythrocruorine gewählten Grundeinheit 17250.

Die Unterschiede der experimentellen Werte des Molekulargewichtes von Pferde- und Menschen-Hämoglobin (68000 bzw. 63000) sowie von Phycocyan und Phycoerythrin (269000 bzw. 286000) liegen innerhalb der wahrscheinlichen Messungsfehler (etwa ±10%) und sind vielleicht nicht reell. Die Proteinanteile der behandelten Proteine sind wahrscheinlich chemisch soweit ähnlich, daß die vorhandenen Unterschiede[6]) keinen wesentlichen Einfluß auf die Molekulargewichte ausüben; und auch die Verschiedenheiten betreffs der prosthetischen Gruppen bedingen wohl kaum Abweichungen von mehr als höchstens 3%.

1. Die Tatsachen

Anscheinend gibt es zwei verschiedene Gruppen von Hämocyaninen mit ihren Spaltungs- und Aggregationsprodukten; die zugehörigen Molekulargewichte sind wahrscheinlich mit höchstens etwa ±2% Fehlern gleich folgenden Vielfachen von 17000:

Gruppe I

3/2	9.792000	Busycon
1/1	6.528000	Helix pomatia; Paludina
1/2	3.264000	Rossia
1/4	1.632000	Calocaris (?)
1/8	816000	Helix pomatia (diss), Nephrops, Homarus
1/16	408000	Busycon (diss)

Gruppe II

1/1	2.754000	Eledone, Octopus
1/2	1.377000	
1/6	459000	Eledone (diss)

Die angegebenen Zahlen sind so abgestimmt, daß sie einerseits den vorhandenen empirischen Daten, andererseits den anzunehmenden, im Obigen vermerkten Verhältniszahlen entsprechen; während das Verhältnis der kleinsten Molekulargewichte beider Gruppen gleich 8:9 ist.

[1]) J. Boyes-Watson, E. Davidson, M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. A **191**, 83 (1947).

[2]) J. B. Eriksson-Quensel, The Svedberg, Biolog. Bull. **71**, 498 (1936). A. Tiselius, F. L. Horsfall, J. exper. Med. **69**, 83 (1939). A. Polson, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939). O. Snellman, Y. Björnstahl, Kolloid-Beihefte **52**, 403 (1941). H. J. Trurnit, G. Bergold, Kolloid-Z. **100**, 177 (1942). S. Brohult, J. Physic. Colloid Chem. **51**, 206 (1947). A. Polson, R. W. G. Wyckoff, Nature **160**, 153 (1947).

[3]) Vergl. P. Jordan, Eiweißmoleküle. Ein Kapitel moderner Naturwissenschaft (Stuttgart 1947). Ferner: Physik. Bl. **4**, 229 (1948).

[4]) J. Boyes-Watson u.s.w. a.a.O.

[5]) The Svedberg, Kolloid-Z. **85**, 119 (1938).

[6]) Vergl. J. Wyman jr., Advances in Protein Chemistry, **4**, 407 (1948).

Für die hier durchgeführte Unterscheidung von zwei Strukturtypen von Hämocyaninen können wir uns auf B. Eriksson-Quensel und Svedberg berufen, welche erläutert haben, daß unter den Cephalopoden die Oktopoden auf Grund der molekularphysikalischen Tatsachen als phylogenetisch weit getrennt von den Dekapoden angesehen werden müssen; die letzteren sind hinsichtlich ihrer Hämocyanine den Crustaceen, Arachnomorphen und Gastropoden näher verwandt als den Oktopoden.

Von den zahlreichen Beispielen der ersten Gruppe wollen wir vor allem Helix pomatia und Busycon canalicatum betrachten, deren molekulare Gestaltsverhältnisse übereinzustimmen scheinen. Die vielen Beispiele für obige Tabelle haben bei gleichen Molekulargewichten teilweise abweichende Gestalt (nach Ausweis der Werte f/f_0). Diese Verhältnisse wären anscheinend durchweg leicht zu deuten im Sinne des Nachfolgenden; doch sind die Daten nicht ausreichend oder nicht sicher genug für eine ausführliche Deutung.

In Gruppe I haben für Helix und Busycon die Spaltstücke bis 1/8 gleiche Länge, wie das normale Molekül 1/1; dagegen hat 1/16 wahrscheinlich bei Busycon die halbe Länge, aber bei Helix pomatia nochmals die ursprüngliche. In Gruppe II haben die normalen Moleküle 1/1 von Eledone und Octopus sowie die Spaltstücke 1/6 ebenfalls gleiche Länge.

Die Länge in Gruppe I scheint etwa 1140 Å zu betragen; diesen elektronenmikroskopischen Wert nach Brohult wollen wir als wahrscheinlichsten ansehen. Bei einer Dichte von rund 1·3 muß dann der Querschnitt gleich etwa

$$8000\ \text{Å}^2 = (90\ \text{Å})^2 \qquad (1)$$

sein.

Die Werte von f/f_0 und die Ergebnisse an Strömungsdoppelbrechung sind damit in ausreichendem Einklang. Die Ausmessung von monomolekularen Schichten ergibt 38 Å für die Stücke 1/8; für die normalen Moleküle ist auf Grund der entsprechenden Feststellungen nach den Angaben von Brohult wahrscheinlich, daß ihre beiden Querachsen im Verhältnis 2:1 zueinander stehen.

Elektronenmikroskopisch ist aber noch eine andere Gestalt des Moleküls bekannt, in Andeutungen gefunden von Brohult, und klar erkannt von Polson und Wykkoff. Es handelt sich um Säulen von rechteckigem, annähernd quadratischem Querschnitt; sie sind ungefähr dreimal so lang wie dick. Wir vermuten, daß ihre Länge die Hälfte von den erwähnten 1140 Å beträgt, also 570 Å; und daß jedes einem Molekül 1/1 entspricht, also dann einen Querschnitt von etwa $(125\ \text{Å})^2$ besitzt. Die Moleküle dieser Gestalt vereinigen sich zu je vier in würfelähnlichen Tetraden, auf deren Besprechung wir zurückkommen; bei 77 000-facher Vergrößerung werden diese etwa 3 mm groß, was etwa 400 Å entspricht.

Die wichtigsten Tatsachen betreffs des Hämoglobinmoleküls (Pferd) sind folgende: Die Gestalt ist eine kreiszylindrische mit einer Höhe von 34 Å und einem Durchmesser von 57 Å. Das Molekül zeigt exakte Symmetrie in Bezug auf eine zweizählige Achse (welche senkrecht zur Zylinderachse steht): Ein wunderbares bestätigendes Beispiel für das unserer Eiweißtheorie (a. a. O.) zugrunde liegende „Aufbauprinzip". Das Molekül besteht aus vier zur Zylinderachse senkrechten Schichten, je von der ungefähren Dicke 8 Å. In den zur Zylinderachse senkrechten Ebenen, also in diesen Schichten, treten nach Ausweis der Patterson-Harker-Analyse Abstände von 9 bis 11 Å hervor. Das Molekulargewicht beträgt 66 700. Weitere Daten (Relaxationszeit usw. betreffend) sind bei Wyman (a. a. O.) erörtert.

2. Die Deutung

Die Prinzipien unserer modellmäßigen Deutung sind a. a. O. erläutert und sollen hier nicht nochmals ausführlich wiederholt werden.

Wir stellen uns nach unserem „Aufbauprinzip" die fraglichen Moleküle vor als aus äquidistanten ebenen Schichten bestehend, von denen (im „idealen" Falle) jede einzelne die gleiche Anzahl von Aminosäureresten enthält; und zwar nehmen wir jetzt in Rücksicht auf die empirischen Befunde bei Hämoglobin die einzelne dieser Schichten etwa 8 Å dick an. Theoretisch sollten diese Schichten nach meinen bisherigen Ausführungen (a. a. O.) in einer Anzahl 2^n vorhanden sein; die empirischen Verhältnisse nötigen aber dazu, allgemeiner schon hier Zahlen der Form $2^n 3^m$ zuzulassen. Die Zylinderhöhe 34 Å entspricht vier Schichten; und aus der Länge 1140 Å für Helix-Hämocyanin erschließen wir entsprechend 144 Schichten. Dagegen wollen wir versuchsweise dem Eledone-Hämocyanin nur 108 Schichten zuschreiben.

Die Gesamtzahl der Aminosäurereste soll jeweils (abgesehen von Irregularitäten, die dem idealen Protein-Bauplan z. B. durch prosthetische Gruppen aufgezwungen werden) von der Form $N = 2^n 3^m$ sein. Wir nehmen an, daß dem Werte $M = 17000$ ideal $N = 144$ entspricht, erhalten also bei Hämoglobin $N = 576$, und bei den Hämocyaninen für ganze bzw. halbe Moleküle in Gruppe I und II folgende Werte N:

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l|l} N_{1/1} = 144\times64\times6 & \\ N_{1/2} = 144\times32\times6 & \} \text{ I (Helix)} \\ \hline N_{1/1} = 108\times36\times6 & \text{II (Eledone)} \end{array} \right.$$

Diese Annahme bedeutet, daß wir dem Quotienten M/N von Molekulargewicht (einschließlich prosthetischer Gruppen) M und Restanzahl N den Wert 118 zuschreiben. Leider fehlen noch die Unterlagen für eine chemische Nachprüfung dieses Wertes.

Die Querschnitte der Hämocyanin-Moleküle und ihrer Spaltprodukte sollen nun in der a. a. O. erläuterten Weise ebenfalls im Sinne des „Aufbauprinzips" diskutiert werden. Wir wollen einerseits 1/8 aus I, und andererseits 1/6 aus II durch ein a. a. O. gegebenes Schema darstellen, nämlich die hiesigen Abbildungen 1 und 2.

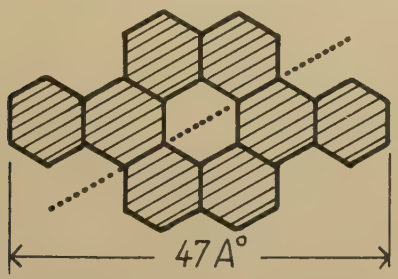


Abb. 1 1/8 Gruppe I (Helix)

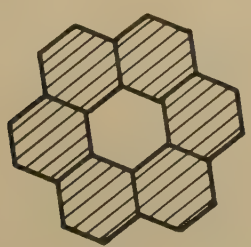


Abb. 2 1/6 Gruppe II (Eledone)

Jedes schraffierte Sechseck bedeutet hier — für eine Schichtdicke von 8 Å — eine Gruppe von sechs Aminosäureresten. Wir wollen es dabei vorläufig ganz offen lassen, ob diese Sechser-Gruppe aus zwei „Tripeptolen" aufgebaut ist oder ein Hexapeptol darstellt oder im Scheibeschen Sinne aus Aminosäuren ohne Peptidbindung besteht. Der Zweck unserer Untersuchung ist zunächst, den Aufbau der Hämocyanine aus diesen Sechser-Gruppen (die ihrerseits noch genauerer Bestimmung bedürfen) versuchsweise aufzuklären.

Für 1/16 Helix wäre derjenige Querschnitt anzunehmen, der sich aus Abb. 1 durch Halbierung längs der gestrichelten Geraden ergibt. Das allgemeine Prinzip („Aufbauprinzip"), das wir bei der theoretischen Konstruktion der Querschnitte anwenden, ist (wie a. a. O. erläutert) folgendes: Jeder „erlaubte" Querschnitt soll eine zu seiner Ebene senkrechte (zur Achse des prismatischen Moleküls parallele) entweder zweizählige oder dreizählige Symmetrieachse haben. Entsprechende Zerlegung des Querschnitts in gleiche Hälften bzw. Drittel soll eine ebenfalls „erlaubte", also wiederum mit einer solchen Symmetrieachse versehene Querschnittsform ergeben; und diese Zerlegung soll fortsetzbar sein bis zu den einzelnen schraffierten Sechsecken. Offenbar gehören die Querschnitte Abb. 1 und 2 tatsächlich zu den so definierten „erlaubten".

Beim Hämoglobin haben wir im Querschnitt 24 Sechser-Gruppen einzuzeichnen; und ein Drittel davon wird dann ebenfalls durch Abb. 1 dargestellt: Der ganze Querschnitt bekommt also nach dem Aufbauprinzip die Gestalt der Abb. 3; und dies darf als ein recht überzeugender Erfolg der Theorie betrachtet werden, da die fast kreiszylindrische empirische Gestalt in Abb. 3 sehr schön herauskommt. Auch den sonstigen, oben zusammengefaßten empirischen Daten wird dieses Modell bestens gerecht. Die Flächengröße der Sechsecke in unseren Querschnitten ist (bei einer Dichte von 1·3) durch die angenommene Dicke der Schichten schon festgelegt; in einer voll bedeckten Ebene treten nach unserem Schema die schraffierten Sechsecke im Verhältnis 2:1 zu den leer gezeichneten (die Seitenketten mit enthaltenden) Sechsecken auf. Die Seite des Sechsecks muß etwa 5.6 Å lang sein.

Betreffs der Hämocyanine läßt der angegebene Maßstab erkennen, daß die Spaltstücke 1/8 in monomolekularer Schicht so nebeneinander stehen müssen, wie hier in Abb. 4:

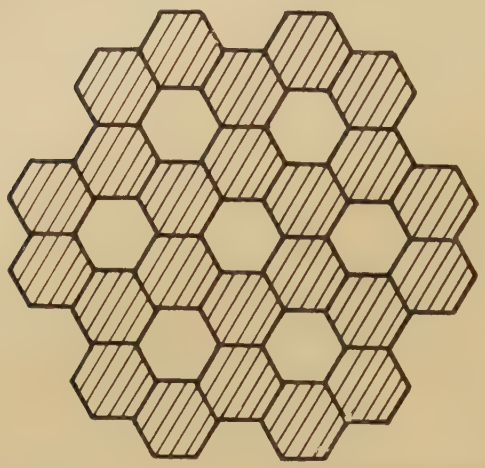


Abb. 3 Hämoglobin

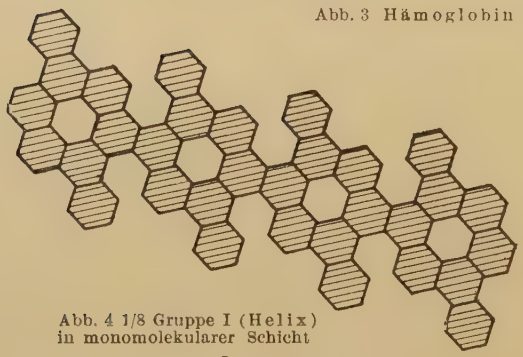


Abb. 4 1/8 Gruppe I (Helix) in monomolekularer Schicht

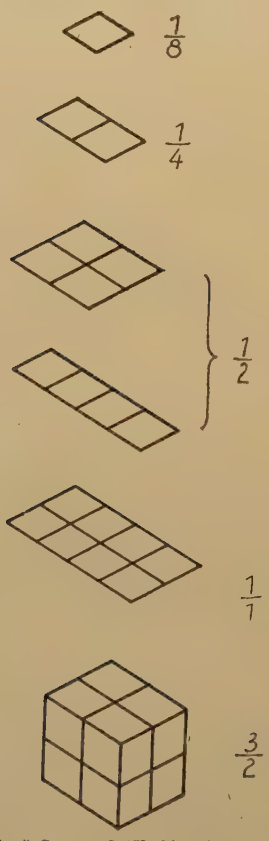


Abb. 5 Gruppe I (Helix, Busycon)

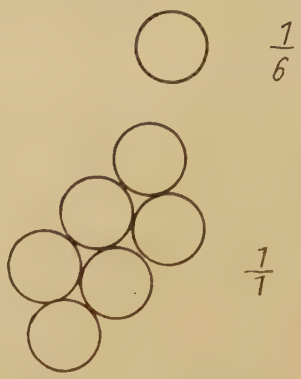


Abb. 6 Gruppe II (Eledone)

Für den Aufbau der dickeren Hämocyanin-Blöcke, bis zu 1/1, haben wir nach unserer Hypothese folgendes Schema als wahrscheinlich anzusehen: In Abb. 5 ist mit einem Rhombus je eine Figur Abb. 1 gemeint; in Abb. 6 mit einem Kreis je eine Abb. 2.

Ausführlicher sind einige dieser Querschnitte in Abb. 7—9 nochmals dargestellt. Die in 1 zusammengestellten Tatsachen finden ihre vollständige Deutung (bis auf die noch zu besprechenden Ergebnisse von Polson und Wyckoff). In Gruppe I verstehen wir die Spaltungen bis 1/8 und die Aggregation 3/2; in Gruppe II die Spaltung zu 1/6. Dabei haben wir in Gruppe I tatsächlich das Verhältnis 2:1 für die Seiten des Querschnitts vorliegen. Trotz des Fehlens röntgenographischer Untersuchungen, die jetzt besonders wünschenswert wären, scheinen diese Modelle bereits recht wahrscheinlich, da das Zusammenstimmen mit einer ganzen Reihe von Erfahrungsdaten auffällig ist.

Die Abb. 4 gibt uns auch die Anleitung zur Deutung der Polson-Wyckoffschen Molekülform: Durch Aufeinanderlegen solcher monomolekularer Schichten bekommen wir einen rechteckigen Querschnitt; und zwar können wir aus 16 Querschnitten 1/8 (Abb. 1) einen rechteckigen, angenähert quadratischen Querschnitt mit einem Seitenverhältnis kleiner als $2:\sqrt{3}$ bilden, der den elektronenmikroskopischen Ergebnissen gut entspricht; vgl. Abb. 10.

Wir erwähnen noch, daß die gefundenen Tetraden ebenfalls eine Bestätigung des Aufbauprinzips liefern, welches wir a. a. O. besprochen haben. Diese Tetraden bestehen aus je zwei Paaren nebeneinander

liegender Stäbchen (Moleküle 1/1); und zwar entweder so, daß alle vier parallel liegen, oder so, daß die Richtungen der beiden Paare um 90° gegeneinander verdreht sind; z. B. kann das eine Paar in einer unteren Schicht west-ostwärts liegen, und das andere in der oberen Schicht nord-südwärts. Auch im letzteren Falle liegen die beiden Paare, unserem Aufbauprinzip entsprechend, symmetrisch in Bezug auf eine zweizählige Achse, welche in diesem Falle diagonal in der quadratischen Berührungsfläche der beiden Paare liegt.

Für die Phylogenie der Hämocyanine scheinen die hier wahrscheinlich gemachten Thesen folgendes zu besagen: Jede der beiden Gruppen stammt ab von einem Hämocyanin mit einem der Querschnitte Abb. 1 und 2; die spätere dieser beiden Formen ist aus der früheren auf Grund einer gewissen Mutation der entsprechenden Tierart entstanden. Die Herausbildung größerer Moleküle bis 1/1 dürfte danach erst im Laufe geologischer Zeiten zustande gekommen sein. Ein Hämocyanin mit dem Querschnitt Abb. 1 muß wohl schon vor der Entstehung der Trilobiten, also im Präkambrium, erfunden sein; jedoch ist vorderhand unentscheidbar, ob Abb. 2 eine noch ältere oder eine jüngere Form ist — nur im ersteren Falle kann man eine gewisse Aussage machen über den Zeitpunkt der erwähnten Mutation.

Obwohl diese Erwägungen noch sehr vage sind, sollten sie nicht unterdrückt werden, weil sie darauf aufmerksam machen, daß die Aufbautheorie der Blockproteine neben einer physikalisch-deskriptiven auch eine historisch-phylogenetische Seite hat und neue Einblicke in die Probleme einer Phylogenie der biochemischen Substanzen verspricht.

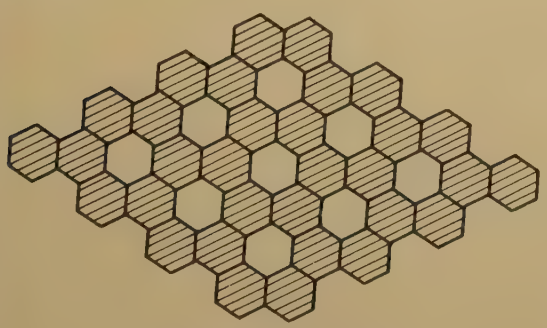


Abb. 7 1/2 Gruppe I (Helix)

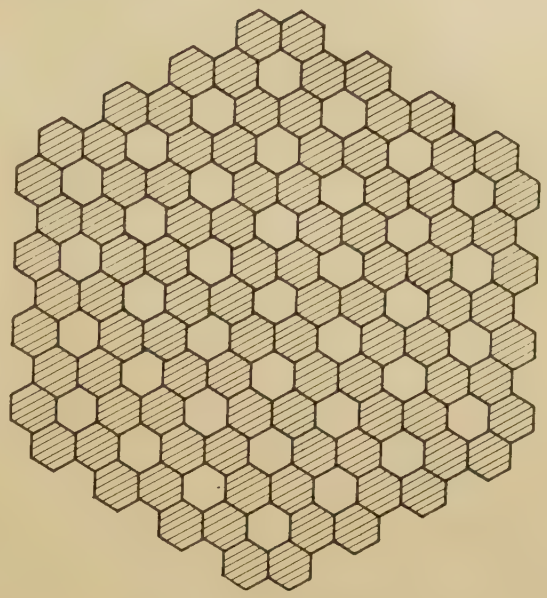


Abb. 8 3/2 Gruppe I (Helix)

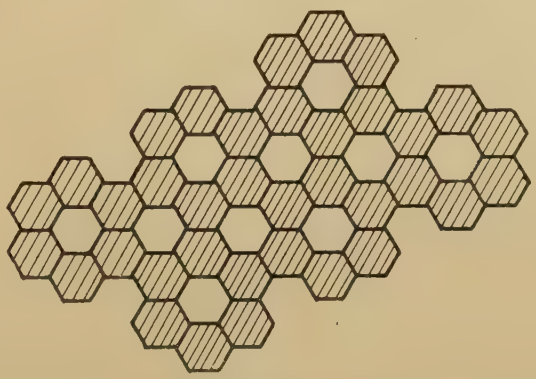


Abb. 9 1/1 Gruppe II (Eledone)

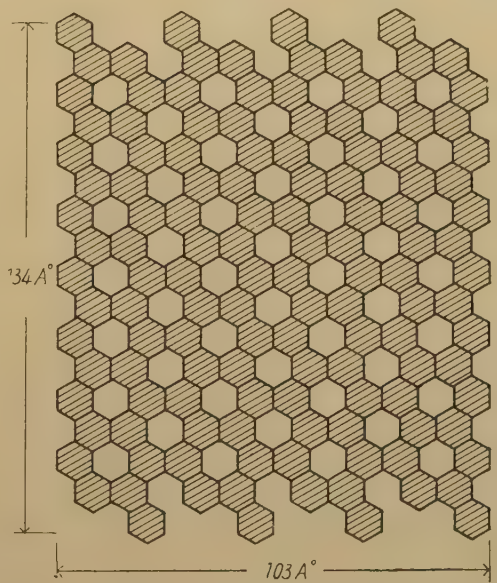


Abb. 10 1/1 Gruppe I (Busycon) Polson-Wyckoff-Form

3. Verwandte Proteide

Versuchsweise sollen nun auch die bei Svedberg (a. a. O.) besprochenen Erythrocruorine modellmäßig gedeutet werden. Es handelt sich um Proteinblöcke mit folgenden Anzahlen von Fe-Atomen: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 192. Die Molekulargewichte sind entsprechende Vielfache der Grundeinheit, die ungefähr gleich 17000 ist. Werte f/f_0 sind, soweit mir zugänglich, aus folgender Zusammenstellung zu entnehmen. Die modellmäßige Deutung der beiden Beispiele mit je zwei Fe-Atomen soll offen gelassen werden. Für die anderen Beispiele vermute ich die in der Spalte h der Zusammenstellung gegebenen Höhen (Längen) der prismatischen Moleküle, abgerundet auf das Vielfache der Schichtdicke 8 Å. Für die Querschnitte ist dann folgendes zu erschließen: Bei 4, 8, 12, 24, 48, 96 Fe-Atomen (vielleicht auch bei 2) der obige Hämoglobin-Querschnitt Abb. 3. Bei 192 Fe-Atomen entsprechend der daraus durch Verdoppelung zu bildende Querschnitt. Endlich kann für ein Fe-Atom (vielleicht auch für zwei) der Querschnitt Abb. 2 angenommen werden. Diese Vorschläge müssen mit starkem Vorbehalt ausgesprochen werden, da die verfügbaren Daten nicht zu ihrer Sicherung ausreichen. Eine Nachprüfung im Elektronenmikroskop wäre wünschenswert. Ein Sonderfall ist das Erythrocruorin von Thyone mit M + 23.600 und Myxine mit M = 23.100, was 4/3 von 17000 bedeuten könnte. Wir hätten dann mit h = 32 Å den Querschnitt Abb. 1 anzunehmen. Statt des hier für das Thyone-Erythrocruorin angenommenen Wertes N = 192 könnte allerdings auch N = 216 in Betracht gezogen werden; die Entscheidung hierüber muß abgewartet werden. Der Wert N = 216 liegt übrigens wohl sehr wahrscheinlich bei Gliadin (und Hordein) vor.

Einige weitere Proteine stehen den hier besprochenen nahe, und hypothetische Modelle können für sie angegeben werden. Myoglobin zeigt bei Rind und Pferd Molekulargewichte 17000, 34000 (Spaltprodukt) und 68000 mit 1, 2, 4 Fe-Atomen. Man wird also das obige Hämoglobin-Modell hier nicht in Betracht ziehen, da es keine plausible Spaltung in 1/4 erlaubt. Wir vermuten statt dessen für M = 68000 einen Bau mit drei Schichten von 8 Å Dicke, und einen Querschnitt wie Abb. 7. Das würde den empirischen Verhältnissen (vgl. Wyman, a. a. O.) Rechnung tragen.

Fe		f/f_0	h in Å
1	Lampetra	1.2	32
2	Arca	1.0	?
	Chironymus	1.63	?
4			32
8			64
16			128
24	Daphnia		192
48			384
96	Planorbis	1.39	768
192	Arenicola	1.25	768
	Lumbricus	1.21	768

Katalase hat normalerweise das Vierfache von ungefähr 68000 als Molekulargewicht; die Spaltungsverhältnisse sind vielleicht am besten zu erklären durch die Hypothese, daß Katalase den gleichen Querschnitt hat wie Pferde-Myoglobin, aber vierfache Höhe. Dasselbe könnte möglicherweise für Phycocyan gelten (welches nach Polson eine Längsspaltung in Hälften erlaubt), und auch für Phycoerythrin; während Myogen vielleicht ebenfalls diesen Querschnitt, aber dann nur die doppelte Höhe des Myoglobins besitzt. Für Cytochrom C, dessen Molekulargewicht nur 3/4 von der Grundeinheit 17000 beträgt, vermuten wir dann den Querschnitt Abb. 2 und die Höhe von dreimal 8 A.

Die mir bekannten Werte f/f_0 begünstigen diese Deutungen, deren vorläufiger Charakter jedoch unterstrichen sei. Nach Polson ist für Phycocyan aus f/f_0 die Länge 111 Å zu berechnen, was unserem Modell gut entsprechen würde. Für Peroxydase II (Meerrettich) und Lactoperoxydase werden die Molekulargewichte 44000 und 93000 angegeben (Wyman a. a. O.). Wahrscheinlich bedeuten sie N = 384 und N = 768. Nach den Werten f/f_0 könnten beide Moleküle gleiche Länge haben. Vielleicht handelt es sich um 16 Schichten und um die Querschnitte von 1/16 und 1/8 Helix.

4. Verhältnis zum Insulin

Abschließend sei noch hervorgehoben: Der Querschnitt Abb. 3 stellt nach den Ergebnissen von Scheibe[7]) auch die Struktur des Insulin-Moleküls dar: Die hier als Abb. 11 wiedergegebene Zeichnung Scheibes ergibt offenbar genau unsere Abb. 3,

[7]) G. Scheibe, Naturwiss. **35**, 168 (1948).

wenn man die von Scheibe gezeichneten Kreise durch Sechsecke ersetzt (was vielleicht etwas übersichtlicher, aber im Grunde gleichgültig ist). Die von Scheibe ausführlich erörterte, mehr in die feineren Einzelheiten eingehende Frage, ob die durch unsere Sechsecke symbolisierten Gruppen von Aminosäuren als Peptole oder als Komplexe ohne Peptid-Bindung anzunehmen seien, soll hier ganz offen gelassen werden. Scheibe hat jedenfalls in seiner Fig. 5 gezeigt, daß auch die Tripeptol-Hypothese quantitativ befriedigende Folgerungen für Insulin ergibt, wenn sie in der von Scheibe diskutierten Weise präzisiert wird.

Es besteht jedoch zwischen dem Hämoglobin und dem Insulin ein quantitativer Unterschied: Einer etwa 11 Å langen Strecke im Querschnitt des Insulinmoleküls entsprechen etwa 16 Å beim Hämoglobinmolekül; beim Insulin bedeutet deshalb in der Schichtdicke von 8 Å jedes unserer schraffierten Sechsecke eine Gruppe von nur drei Aminosäuren.

Nachtrag bei der Korrektur. Diese von Scheibe erläuterte Deutung des Insulin-Moleküls geht von der Voraussetzung aus, daß der (ideale) Wert von N gleich 288 sei. Durch chemische Analysen von Chibnall schien in der Tat der (exakte) Wert N = 285 begründet. Jedoch ist neuestens N = 324 (ideal) bzw. N = 318 (exakt) wahrscheinlich geworden[8]). Das bedingt, wenn es sich bestätigt, eine Modifizierung in folgendem Sinne: In Abb. 11 ist die aus 24 Dreiergruppen bestehende Schicht als aus zwei Hälften (einfache Kreise und doppelte Kreise) bestehend gezeichnet. Wir müssen jetzt aus 9 solchen „halbierten Schichten" das Molekül zusammen setzen.

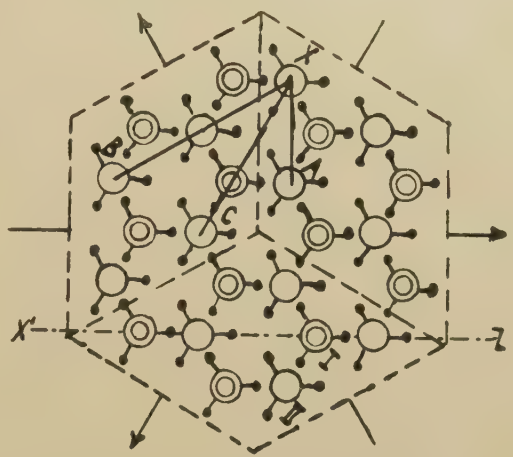


Abb. 11 Insulin nach Scheibe

[8]) Vergl. M. F. Perutz, Research **2**, 52 (1949).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Über eine Ableitung der allgemeinen Gleichung für die Verdünnungsentropie der verdünnten athermischen Lösung*)

Von Arnold Münster (Wiesbaden-Kostheim) (Eingegangen am 16. März 1948)

I. Einleitung

Als athermisch bezeichnet man nach einem Vorschlag von K. H. Meyer[1]) Lösungen, für deren Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = 0 \qquad (1)$$

gilt, während die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 \neq -R \ln N_2 \qquad (2)$$

ist (R = Gaskonstante, N_2 = Molenbruch des Lösungsmittels). Bei der idealen Lösung gilt ebenfalls Gl. (1), es ist aber

$$\Delta s_2 = -R \ln N_2 \qquad (3)$$

Die Berechnung der Verteilungsfunktion einer idealen oder athermischen Lösung läßt sich bekanntlich in erster Näherung zurückführen auf die Abzählung der Möglichkeiten, mit den Molekülen des Systems die Plätze eines quasikristallinen Gitters zu besetzen[2, 3]). Allerdings dürfen wir demselben nur eine Nahordnung und eine mittlere Koordinationszahl z zuschreiben. Diese Einschränkung ist jedoch für das Folgende ohne Bedeutung.

Wir betrachten also ein System aus N_1 gelösten Molekülen, von denen jedes n Gitterpunkte besetzt, und aus N_2 Molekülen des Lösungsmittels, die je einen Gitterpunkt besetzen. Die große Verteilungsfunktion (grand partition function)[4]) dieses Systems lautet dann

*) Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen VII.

[1]) K. H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **23**, 488 (1940).

[2]) E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 181 (1932).

[3]) R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 (1937).

[4]) R. H. Fowler, Proc. Cambridge phil. Soc. **34**, 382 (1938).

$$\Xi = \sum_{N_1}\sum_{N_2} g(N_1, N_2) \exp[-\tfrac{1}{2}(q z w_{11} N_1 + z w_{22} N_2)/kT] \\ [v_1 f_1(T) \lambda_1]^{N_1} [v_2 f_2(T) \lambda_2]^{N_2} \equiv \sum_{N_1}\sum_{N_2} \Xi^* \qquad (4)$$

Hier ist k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, w_{11} die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei unmittelbar benachbarten Gitterpunkten, die von Bausteinen verschiedener gelöster Moleküle besetzt sind, w_{22} die gleiche Größe, wenn die beiden Gitterpunkte von Molekülen des Lösungsmittels besetzt sind. v_1 und v_2 sind die effektiven freien Volumina[2]), qz ist die Zahl der Wechselwirkungen eines gelösten Moleküls mit nächsten Nachbarn. Die λ_i sind die absoluten Aktivitäten, die mit den chemischen Potentialen durch die Beziehung

$$\mu_i = kT \ln \lambda_i \qquad (5)$$

zusammenhängen, die f_i (T) die Verteilungsfunktionen der inneren Freiheitsgrade und der kinetischen Energie. Der sog. Kombinationsfaktor $g(N_1, N_2)$ stellt die Zahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten für N_1 gelöste Moleküle und N_2 Moleküle des Lösungsmittels auf N_2+nN_1 Gitterplätzen dar.

II. Die Berechnung des Kombinationsfaktors

Im Falle der idealen Lösung ($n=1$) ist die Berechnung des Kombinationsfaktors eine einfache und exakt lösbare Aufgabe der Kombinationsrechnung. Dagegen ist man bei dem Problem der athermischen Lösung ($n>1$) auf mehr oder weniger komplizierte Näherungsverfahren angewiesen. Ueber die hierfür ausgearbeiteten Methoden ist kürzlich im Zusammenhang in dieser Zeitschrift berichtet worden[5]). Wohl am häufigsten angewandt wurde die sog. Auffüllmethode, deren Prinzip bereits Boltzmann[6]) in der Gastheorie benutzt hat. Es besteht (wenn wir es gleich für unser Problem formulieren) darin, daß man die N_2+nN_1 Gitterplätze sukzessive mit den gelösten Molekülen auffüllt und dabei jedesmal die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten berechnet. Die Moleküle des Lösungsmittels werden zum Schluß auf die noch leeren Gitterplätze verteilt. Das Produkt über alle Moleküle liefert dann nach Division durch $N_1! \cdot N_2!$ die Zahl der unterscheidbaren Konfigurationen.

Bei den bisherigen Anwendungen der Methode*) wurden stets die speziellen Eigenschaften der gelösten Moleküle schon zu Beginn der Rechnung eingeführt. Die erhaltenen Formeln gelten infolgedessen nur jeweils für das betreffende System und lassen die gemeinsamen Eigenschaften der athermischen Lösung und die Ursache der Abweichung von den Gesetzen der idealen Lösung nicht hervortreten. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß man durch eine Modifikation der Methode eine allgemeine Gleichung für die Verdünnungsentropie gewinnen kann, die praktisch übereinstimmt mit der, die früher[7,8,9]) nach der Methode der virtuellen Moleküle abgeleitet wurde. Diese gilt für jede athermische Lösung und faßt die speziellen Eigenschaften der gelösten Moleküle in einer charakteristischen Größe, dem Störungsparameter α_n, zusammen.

Um die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten eines gelösten Moleküls im Gitter der Lösung eindeutig abzählen zu können, müssen wir jeweils mit einem bestimmten Baustein beginnen, den wir auf einem beliebigen Gitterpunkt fixieren. Die Zahl der dann noch möglichen Konfigurationen ist durch die Koordinationszahl des Gitters sowie die Größe und Beweglichkeit des Moleküls bestimmt. Wir nennen sie f(z). Die Wahl des ersten Bausteins ist an sich willkürlich, muß aber dann festgehalten werden. Durch eine zweckmäßige Wahl kann man die Rechnung sehr vereinfachen; so beginnt man bei Fadenmolekülen mit einem endständigen Baustein, bei Kugelmolekülen mit dem Mittelpunkt. Für das erste gelöste Molekül haben wir dann, wenn σ die Symmetriezahl ist

$$(N_2 + n N_1) f(z)/\sigma$$

Anordnungsmöglichkeiten. Für das zweite Molekül ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten kleiner. Zunächst sind bereits n Gitterplätze besetzt, dann fallen auch in der Umgebung des ersten Moleküls auf den an sich freien Gitterplätzen noch Anordnungsmöglichkeiten für das zweite aus, da die Moleküle infolge ihrer Ausdehnung sich gegenseitig behindern. Wir bezeichnen diese Tatsache als den Störungseffekt[8]). Insgesamt sei die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten für das zweite Molekül um $\beta f(z)$ vermindert. Es bleiben dann noch

$$(N_2 + n N_1 - \beta) f(z)/\sigma$$

Anordnungen für das zweite Molekül. Setzen

[5]) A. Münster, Kolloid-Z. **110**, 58 (1948).
[6]) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie (Leipzig 1898), Bd. II.
*) Zusammenstellung der Literatur s. [5]).
[7]) A. Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 (1943).
[8]) A. Münster, Z. Naturforschg. **1**, 311 (1946).
[9]) A. Münster, Makromol. Chem. **2**, 227 (1948).

wir nun voraus, daß die Lösung sehr verdünnt, also $nN_1 \ll N_2$ ist, so können wir Konfigurationen außer Betracht lassen, bei welchen sich die „Störungssphären" verschiedener Moleküle überschneiden. Dann gilt für die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten des m-ten Moleküls

$$N_2 + n N_1 - (m-1)\beta f(z)/\sigma$$

und wir haben für N_1 Moleküle

$$[N_2 + n N_1][N_2 + n N_1 - \beta][N_2 + n N_1 - 2\beta] \ldots [N_2 + n N_1 - (N_1 - 1)\beta][f(z)/\sigma]^{N_1}$$

Anordnungsmöglichkeiten. Es ergibt sich somit für den Kombinationsfaktor

$$g(N_1, N_2) = [f(z)\beta/\sigma]^{N_1} \frac{[(N_2 + n N_1)/\beta]!}{N_1!\,[(N_2 + n N_1)/\beta - N_1]!} \tag{6}$$

Durch Anwendung der Stirlingschen Formel erhalten wir daraus

$$\begin{aligned} \ln g(N_1, N_2) = {} & [(N_2 + n N_1)/\beta] \ln (N_2 + n N_1) \\ & - \{[N_2 + (n-\beta)N_1]/\beta\} \ln [N_2 + (n-\beta)N_1] \\ & - N_1 \ln N_1 + N_1 \ln [f(z)/\sigma] \end{aligned} \tag{7}$$

III. Thermodynamische Formeln

Zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes können wir ohne nennenswerten Fehler den Logarithmus der Summe der Gl. (4) durch den Logarithmus ihres maximalen Terms ersetzen[10]). Dieses Verfahren entspricht dem bekannten Ansatz für die statistische Begründung der Thermodynamik. Die zu dem maximalen Term gehörigen Werte von N_1 und N_2 sind bestimmt durch die Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \Xi^* = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \Xi^* = 0 \tag{8}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_1} \ln g(N_1, N_2) - q z w_{11}/2kT + \ln v_1 f_1(T) &= -\ln \lambda_1 \\ \frac{\partial}{\partial N_2} \ln g(N_1, N_2) - z w_{22}/2kT + \ln v_2 f_2(T) &= -\ln \lambda_2 \end{aligned} \tag{9}$$

Diese Gleichungen liefern wegen

$$\lambda_i = p_i / kT f_i(T) \tag{10}$$

(p_i = Dampfdruck der Komponente i) direkt die Dampfdrucke der Komponenten, während man mit Gl. (5) die chemischen Potentiale erhält. Das thermodynamische Potential der Lösung G_L ergibt sich daraus mittels der Gleichung

$$d G_L = \mu_1 d N_1 + \mu_2 d N_2 \tag{11}$$

Im Folgenden wollen wir uns auf die partialen Größen des Lösungsmittels beschränken.

[10]) R. H. Fowler u. F. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics (Cambridge 1939).

Aus Gl. (5), (6) und (9) folgt zunächst für das chemische Potential des Lösungsmittels (wenn wir die Molzahlen n_1 und n_2 einführen)

$$\begin{aligned} \mu_2 = {} & -(RT/\beta)\left\{\ln\left[1 + \frac{n n_1}{n_2}\right] - \ln\left[1 + \frac{(n-\beta)n_1}{n_2}\right]\right\} \\ & + z w_{22} - RT \ln v_2 f_2(T) \end{aligned} \tag{12}$$

und hieraus für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = (R/\beta)\left\{\ln\left[1 + \frac{n n_1}{n_2}\right] - \ln\left[1 + \frac{(n-\beta)n_1}{n_2}\right]\right\} \tag{13}$$

Entwicklung bis zum quadratischen Glied ergibt

$$\Delta s_2 = R \frac{n_1}{n_2}\left[1 + \frac{n n_1}{n_2}\left(\frac{\beta}{2n} - 1\right)\right] \tag{14}$$

Wählen wir den Volumenbruch

$$N_1^* = \frac{n n_1}{n_2 + n n_1} \tag{15}$$

als Konzentrationsmaß, so erhalten wir

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}\left(1 + \frac{\beta}{2n} N_1^*\right) \tag{14 a}$$

Da nun nach unserer Definition $\beta f(z)$ die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten ist, welche durch die Anwesenheit eines gelösten Moleküls für die übrigen ausfallen, ergibt sich aus dieser Gleichung zunächst die allgemeine physikalische Bedeutung, welche der Koeffizient des quadratischen Gliedes in der Gleichung für die Verdünnungsentropie der athermischen Lösung besitzt. Ferner ist β mit der früher benutzten Größe a[7, 8]) und dem Störungsparameter α_n durch die Gleichung

$$\beta f(z) = n f(z) + a \tag{16}$$

und wegen

$$a = n f(z)\, \alpha_n \tag{17}$$

$$\beta = (1 + \alpha_n) n \tag{18}$$

verknüpft. Wir erhalten somit als allgemeine Gleichung für die Verdünnungsentropie der athermischen Lösung

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}\left[1 + \tfrac{1}{2}(1 + \alpha_n) N_1^*\right] \tag{19}$$

Die gleiche Formel wird auch nach der Methode der virtuellen Moleküle erhalten*). Die Berechnung des Störungsparameters für die wichtigsten Spezialfälle ist kürzlich[9]) ausführlich erörtert worden. Man erhält für Kugelmoleküle

$$\alpha_n = 7 \tag{20}$$

und somit für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n}(1 + 4 N_1^*) \tag{21}$$

*) In den früheren Arbeiten hat nur der Störungsparameter den Faktor 1/2. Den Nachweis, daß er, ebenso wie Gl. (19), vor dem gesamten Koeffizienten des quadratischen Gliedes zu setzen ist, hat J. H. van der Waals geführt, dem ich für diesen Hinweis herzlich zu danken habe.

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. V. Schulz[11]) und Huggins[12]). Für starre gestreckte Fadenmoleküle ist

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z} n \tag{22}$$

was für die Verdünnungsentropie

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{z-2}{z} n N_1^*\right) \tag{23}$$

ergibt. Diese Formel ist auch von Huggins[13]), Miller[14]), Orr[15]) und Guggenheim[16]) abgeleitet worden. Für bewegliche Fadenmoleküle erhält man (wenn x die Zahl der Bausteine in einem Segment ist)

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z} \left[x \frac{1 - \left(\frac{z-1}{z}\right)^{\frac{n}{x}}}{1 - \frac{z-1}{z}} - 1 \right] \tag{24}$$

[11]) G. V. Schulz, Z. Naturforschg. **2a**, 27 (1947).
[12]) M. L. Huggins, J. Chim. Phys. **44**, 9 (1947).
[13]) M. L. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci. **43**, 1 (1942).
[14]) A. R. Miller, Proc. Cambridge phil. Soc. **39**, 54, 131 (1943).
[15]) W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944).
[16]) E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **183**, 203 (1944).

Die Verdünnungsentropie wird dann

$$\Delta s_2 = R \frac{N_1^*}{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{z-2}{z} \left(x \frac{1 - \left(\frac{z-1}{z}\right)^{\frac{n}{x}}}{1 - \frac{z-1}{z}} - 1 \right) \right] N_1^* \right\} \tag{25}$$

Der Leibniz-Stiftung für Kunst und Wissenschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Zusammenfassung

Es wird eine allgemeine Formulierung der sogen. Auffüllmethode zur Berechnung des Kombinationsfaktors der verdünnten athermischen Lösung angegeben. Die erhaltene Gleichung für die Verdünnungsentropie gilt für Moleküle von beliebiger Größe, Gestalt und Beweglichkeit. Sie stimmt überein mit der früher nach der Methode der virtuellen Moleküle abgeleiteten Formel. Die Anwendung auf die Probleme der Kugelmoleküle und der starren gestreckten Fadenmoleküle liefert die gleichen Ergebnisse wie die speziellen Ableitungen anderer Autoren.

Aus dem früheren Institut für chem. Technologie synthetischer Fasern an der früheren Techn. Hochschule zu Breslau

Zur Kenntnis des Lösungszustandes des Zellulosexanthogenats in Viskosen

Von K. Lauer (Alexandria), O. Wilde und O. Dobberstein

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1945)

Immer mehr setzt sich die Ueberzeugung durch, daß die Eigenschaften von Zellulosefasern in hohem Maße durch die Koagulationsbedingungen und damit durch den Lösungszustand der Zellulose in der Viskose oder Kupferlösung bestimmt sind.

Die Anschauungen über den Lösungszustand in der Viskose sind nun durchaus nicht geklärt, wenn von zahlreichen Forschern Aggregationen bis zu sehr geringen Konzentrationen herab angenommen werden, im Extremfall sogar „mizellare Auflösung", während H. Staudinger in seinem Buche schreibt, daß bis zu ziemlich konzentrierten Lösungen — Grenzkonzentration der Zellulose beim DP = 1000 3 gr/Liter —, den sogenannten Gellösungen, die Fadenmoleküle vollständig solvatisiert, also normal „gelöst" sein sollen[1]).

Ist auch die Frage für hochverdünnte Lösungen im Sinne Staudingers gelöst, da auf dieser Annahme die Molekulargewichtsbestimmung durch Viskositätsmessung beruht, so bleibt das vor allem für die Technik wichtige Problem offen, wie die Auflösung des Xanthogenates vor sich geht, ob „Mizellen" oder sonstige Primäraggregate in Lösung gehen und in dieser erhalten bleiben oder ob sich Einzelmoleküle von der xanthogenierten Faser ablösen, um mit zunehmender Konzentration zu Sekundäraggregaten zusammenzutreten.

Durch die Untersuchungen von Erbring und Takei[2]) ist gezeigt worden, daß Solvatation und Aggregation in Viskosen höherer Konzentrationen auftreten. Beide Erscheinungen müssen bei Aenderungen des Systems unter Freiwerden oder Binden von Energie

[1]) H. Staudinger, Organ. Kolloid-Chem. (Braunschweig 1941), S. 82; — H. Staudinger und Fr. Zapf, J. prakt. Chem. **156**, 261 (1940).

[2]) M. Takai u. H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 207, 322 (1941); — M. Takai, Kolloid-Z. **106**, 80 (1944).

sich ebenfalls ändern. Es war daher die Aufgabe gestellt, aus Wärmetönungen z. B. beim Verdünnen von Viskosen auf Zustandsänderungen des Systems und die damit zusammenhängenden Vorgänge rückzuschließen.

Die Technik derartiger Messungen ist bekannt. Größere Wärmetönungen wurden in Dewargefäßen in Thermostaten mittels Beckmannthermometer gemessen. Kleine Wärmetönungen wurden in einem Differential-Kalorimeter bestimmt[3]). Durch Vorversuche war ermittelt worden, daß die in Viskosen vorhandenen Nebenprodukte der Umsetzungen, wie Na_2CO_3, Na_2SO_3, CS_2 usw. in den vorkommenden Konzentrationen keinerlei Einfluß auf die Meßwerte haben, man also ohne Reinigung der Viskosen arbeiten kann.

Verdünnt man technische Viskosen mit etwa 8% Zellulose mit steigenden Mengen Natronlauge derselben Konzentration, wie sie in der Viskose vorliegt, so erhält man mit zunehmender Verdünnung linearen Anstieg der Wärmetönung je $C_6H_{10}O_5$ (Abb. 1). Diese groben Messungen schienen dafür zu sprechen, daß sich auch der Lösungszustand der Zellulose mit der Verdünnung linear ändert. Auffallend aber war, daß die Geraden nicht nach dem Nullpunkt hin verlaufen.

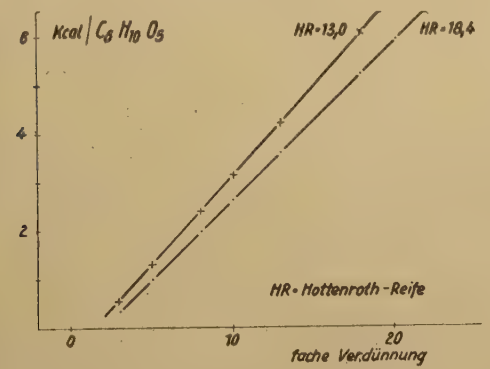


Abb. 1 Molare Verdünnungswärme per Mol $C_6H_{10}O_5$

In Abb. 10 und 11 ist der Einfluß der Viskosereife auf die Verdünnungswärme wiedergegeben. Man erkennt erwartungsgemäß die zunehmende Verdünnungswärme mit fortschreitender Reife. Der Kurvenverlauf ist jedoch verschieden, je nachdem, ob man die Reife chemisch durch Bestimmung des Mol-Verhältnisses, d. i. der Anzahl Glukosereste je Xanthogenatrest, oder kolloidchemisch durch die Hottenrothreife, also die Koagulationsfähigkeit angibt. Dies stimmt mit der technischen Erfahrung überein, wonach keine einfache Beziehung zwischen den chemischen und kolloidchemischen Werten der Viskosereife besteht.

Man darf mit Gewißheit annehmen, daß die Löslichkeit des Xanthogenats auf der stärkeren Solvatation gegenüber den Hydroxylgruppen der Zellulose beruht. Das Mol-Verhältnis als Maß der Xanthogenatreste sollte daher in linearer Beziehung zur Verdünnungswärme stehen, wenn diese durch die Solvatation bestimmt wird. Abb. 11 läßt jedoch erkennen, daß die Verdünnungswärme mit abnehmendem Xanthogenierungsgrad steiler wird, d. h. die Auflösung von Aggregationen mit anschließender Solvatation den Gang der Verdünnungswärmen bestimmt.

Zur Kennzeichnung der Aenderung des totalen Wärmeinhalts einer Lösung wird die differentielle Verdünnungswärme herangezogen,

$$V^d = \frac{-(\delta W)}{\delta n_1}$$

bezogen auf den Zusatz von 1 Mol Lösungsmittel n_1 zu einer sehr großen Menge der Lösung. Da es nicht möglich ist, die differentielle Verdünnungswärme direkt zu messen, wurde versucht, sie aus den meßbaren intermediären Verdünnungswärmen zu extrapolieren. Zu diesem Zweck wurden zu jeweils 1000 gr Viskose ein bis fünf Mol Wasser als Lauge der in der Viskose bestimmten Konzentration zugesetzt und die Wärmetönung gemessen. Die ermittelte intermediäre Verdünnungswärme $-\triangle W/n_1$ Mole H_2O gibt in zahlreichen Meßreihen eine Gerade. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Koordinate für 0 Mol Wasser gibt die differentielle Verdünnungswärme.

Bei einzelnen Meßreihen, die spezifisch für bestimmte Zellstoffe waren, ist bei höheren Zellulosekonzentrationen keine lineare Beziehung vorhanden. Die Ursache dieses Verhaltens ist noch unbekannt.

In den Abb. 2—8 sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt:

1. je höher die Zellulosekonzentration, desto größer ist die differentielle Verdünnungswärme V^l (Abb. 2 und 3).
2. V^d nimmt mit fortdauernder Vorreife, also mit abnehmender Molekülgröße ebenfalls ab (Abb. 4, 5, 7 und 8).
3. V^d nimmt mit der Nachreife zu (Abb. 4).

[3]) Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, früher Halle, für seine Ratschläge und für die Erlaubnis, Messungen in seinem Institut auszuführen.

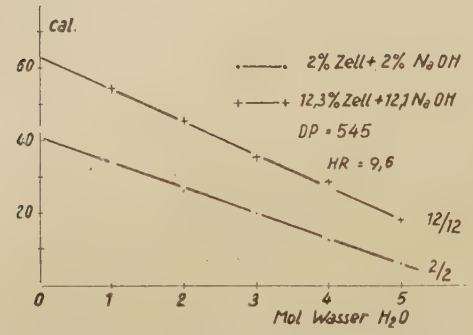


Abb. 2 Intermediäre Verdünnungswärmen

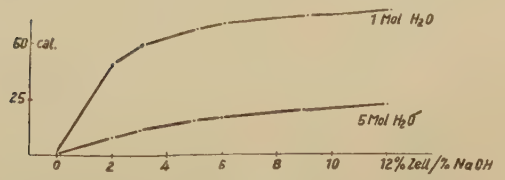


Abb. 3 Intermediäre VW für Verdünnung verschieden konz. Viskosen mit 1 und 5 Mol. Wasser

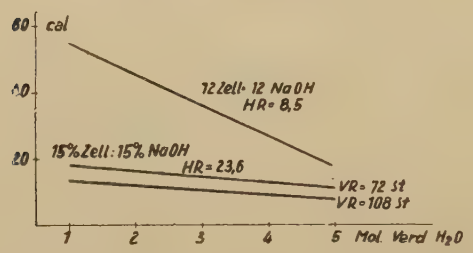


Abb. 4 Einfluß von Vorreife, konz., HR auf intermediäre Verdünnungswärme

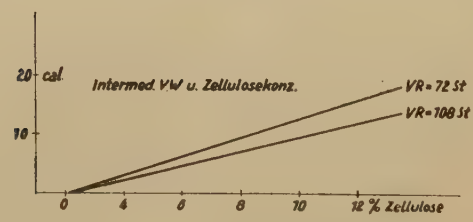


Abb. 5

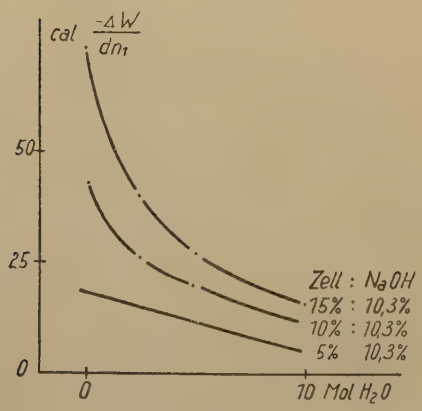


Abb. 6

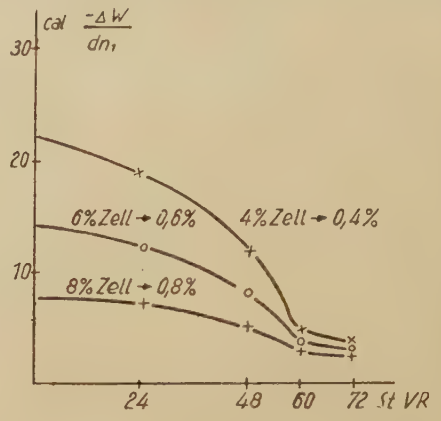


Abb. 7

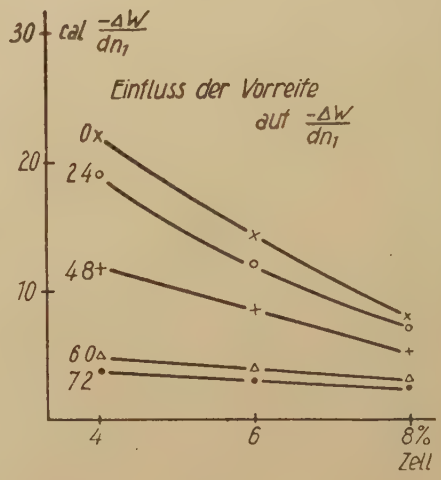


Abb. 8

Alle diese Messungen entsprechen den Erwartungen. Für die Vorgänge selbst dürfen auf Grund der Erfahrungen bei der Sorption von Wasser an Zellulose einige Annahmen gemacht werden. Während die Trennung von Aggregationen unter Verminderung der freien Energie vor sich geht, wird bei gleichzeitiger Solvatation freie Energie gewonnen. Die gemessene Wärmetönung wird lediglich ein Maß für die Summe aller auftretenden Veränderungen des Energieinhalts des Systems sein. Man wird daher anzunehmen haben, daß mit zunehmender Aggregation die Verdünnungswärme größer wird, da beim Lösen der Aggregate die positive Wärmetönung der Solvatation, die im vergleichbaren Falle der Sorption von Wasser an Zellulose einen Ueberschuß von etwa 3,5 kcal/OH-Gruppe beträgt, die Trennungsenergie weit übersteigt.

Bemerkenswert sind die Einblicke, die man in die Vorgänge beim Verdünnen einer großen Menge Viskose mit wenig Wasser gewinnt, wenn man die Versuchsergebnisse

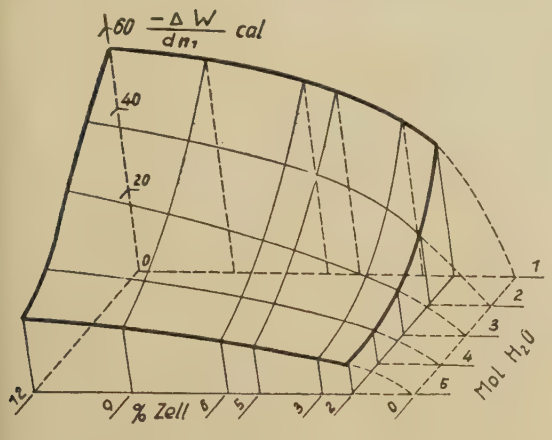


Diagramm 1

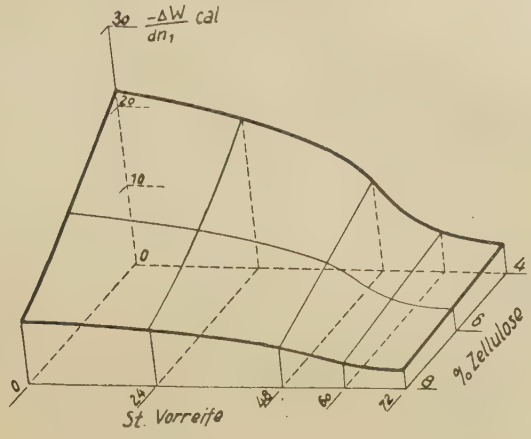


Diagramm 2

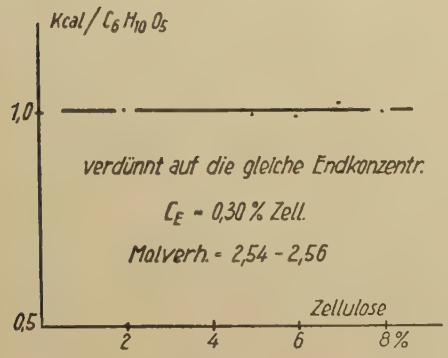


Abb. 9

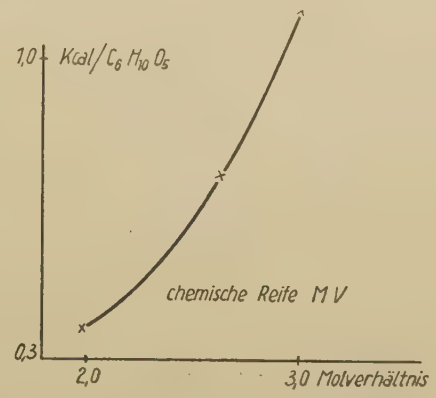


Abb. 11

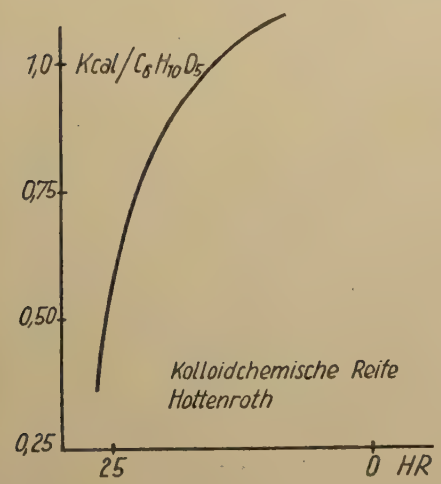


Abb. 10

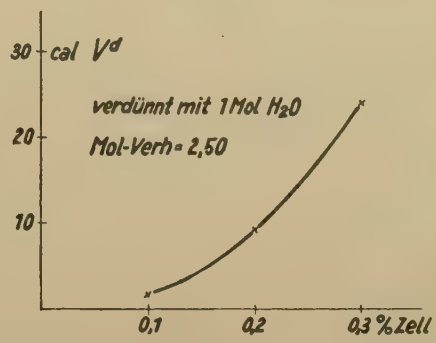


Abb. 12

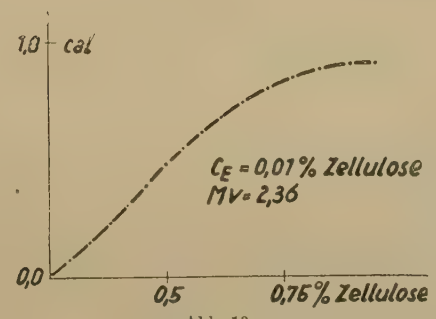


Abb. 13

im Raumdiagramm, wie dies Diagramm 1 zeigt, darstellt. Man erkennt dann nämlich, daß von etwa 2% Zellulose nach größeren Verdünnungen hin die differentielle Verdünnungswärme wesentlich steiler abfällt, d. h. in diesem Bereich eine stärkere Desaggregierung stattfindet, in deren Gefolge die Solvatation als Ursache der Wärmetönung rascher zunimmt als bei höheren Zellulosekonzentrationen.

Im Zusammenhang mit Beobachtungen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, wurde der Einfluß der Vorreifedauer

auf die differentielle molare Verdünnungswärme im Raumdiagramm 2 dargestellt. Das Bemerkenswerte an dem Verlauf der Fläche ist der Sprung in der Verdünnungswärme zwischen 48 und 60 Stunden Vorreife. Die gleichen Beobachtungen an einer Reihe anderer Eigenschaften zeigen, daß während der Vorreife nach bei gegebenen Bedingungen bestimmter Zeit ein Sprung in den Eigenschaften der Faserzellulosen auftritt. Im Zusammenhang mit unserer Untersuchung hier interessiert aber nur, daß diese Erscheinung nicht nur an den Zellulosen direkt, sondern auch in den Viskosen auftritt, ein eindeutiger Beweis dafür, daß in der Viskose Primäraggregate vorliegen müssen, die für den Reifezustand eines Zellstoffes charakteristisch sind. Diese können jedoch nur durch direkte Auflösung entstanden sein, nicht aber durch sekundäre Aggregation.

Nachdem die ermittelten Verdünnungswärmen in jeder Beziehung den theoretischen Vorstellungen entsprachen, konnte an die Beantwortung der offenen Fragen herangegangen werden.

Unter Konzentrationen von etwa 0,1 bis 0,3%, also unterhalb der Staudingerschen Grenzkonzentration, sollen im wesentlichen gelöste, vollständig solvatisierte Einzelmoleküle vorliegen. In diesem Fall dürfte eine Verdünnungswärme nicht mehr feststellbar sein. Abb. 12 und 13 zeigen jedoch, daß sowohl eine differentielle Verdünnungswärme bis zu Konzentrationen von 0,08% (DP = 525) herab einwandfrei feststellbar ist und ebenso die molare Verdünnungswärme bei Verdünnung auf 0,01% Zellulose. Immerhin könnte hier eingewendet werden, daß die Wärmetönungen nicht mit Sicherheit der Aggregationslösung oder der Solvatation zuzuschreiben sind. Es ist zwar abzulehnen, daß beim Verdünnen einer Lösung, in der vollständig solvatisierte Einzelmoleküle vorliegen, eine Wärmetönung auftritt; wir haben aber dennoch versucht zu beweisen, daß in den Lösungen Aggregationen vorliegen.

Zu diesem Zweck wurde eine Viskose mit 2,5% Zellulose hergestellt, ein Teil dieser Viskose auf 0,1% Zellulose verdünnt und diese verdünnte Viskose durch hohes Vakuum unter Zugabe eines Reifestabilisators eingeengt. Die ursprüngliche Viskose und die aus der verdünnten Viskose erhaltenen Konzentrate wurden hierauf bei gleichem Molverhältnis von 2,46 auf die gleiche Endkonzentration von 0,01% verdünnt und die Verdünnungswärme gemessen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 14, aus denen wir schließen zu dürfen glauben, daß auch in hochverdünnten Viskosen bis etwa 0,08—0,1% Zellulosegehalt Aggregationen vorliegen müssen.

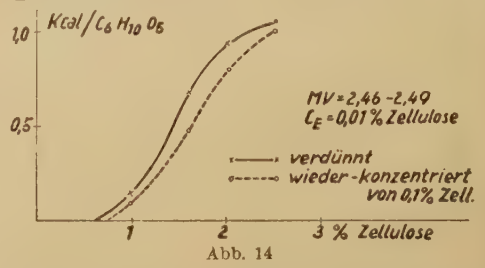


Abb. 14

Darüber hinaus zeigt die in mehreren Meßreihen an verschiedenen Viskosen immer wieder bestätigte Herabsetzung der Verdünnungswärme bei wieder konzentrierten Viskosen, daß beim Auflösen des Xanthogenats primär nicht Einzelmoleküle gelöst werden, sondern Molekülaggregate, so daß wohl verständlich wird, weshalb aus Viskosen mit gleichen chemischen und physikalischen Daten, aber aus verschiedenen Zellstoffen, nach dem gleichen Verfahren sich deutlich und eindeutig unterscheidende Fasern erhalten werden.

Wir wollen an dieser Stelle nicht unterlassen zu betonen, daß wir nicht an eine „mizellare" Auflösung glauben in dem Sinne, daß definierte Bausteine der natürlichen Fasern, die in diesen vorgebildet sind, gelöst werden, sondern daß sich beim Lösevorgang mehr oder weniger große Aggregate beliebiger Form ablösen. Diese sind in verschiedenem Grade solvatisiert und werden durch Verdünnen bis zur molekularen Lösung zerteilt. Form und Größe dieser Primäraggregate werden in hohem Maße durch den Zellstoff, die Vorreife und die Xanthogenierung bestimmt.

Zusammenfassung:

Durch Messen der Verdünnungswärme von Viskosen konnte gezeigt werden, daß:

1. auch in hochverdünnten Viskosen bis mindestens 0,08% herab Molekülaggregate und nicht Einzelmoleküle vorliegen,
2. in technischen Viskosen in der Hauptsache Primäraggregate vorhanden sind, die als solche aus der nativen Faser stammen,
3. die Auflösung der Xanthate so vor sich gehen muß, daß mehr oder weniger große Molekülkomplexe in Lösung gehen, bei denen es sich nicht um kristalline Bereiche oder Mizellen im klassischen Sinn handeln wird, sondern um mehr oder weniger willkürliche Bruchstücke aus den Fasern.

Aus dem Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Der Einfluß der Grenzflächenladung von Membranen auf Vorgänge bei der Dialyse und Elektrodialyse*)

Von C. Kalauch

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1948)

In der Grenzschicht zweier wässriger Lösungen mit verschiedenem Gehalt desselben Elektrolyten kommt es infolge ungleicher Wanderungsgeschwindigkeit des Anions und Kations von der höher haltigen nach der verdünnteren Lösung zur Ausbildung eines Diffusionspotentials. Die Größe des Diffusionspotentials richtet sich nach der Höhe des Konzentrationsgefälles und dem Unterschied der Ionenbeweglichkeiten.

Diffusionspotential: E_D

$$= \frac{U-V}{U+V} \cdot \frac{R \cdot T}{F \cdot 0{,}4343} \cdot \log \frac{c_e}{c_a} \text{ Volt}$$

U = Beweglichkeit des Kations [$cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot Volt^{-1}$]

V = Beweglichkeit des Anions [$cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot Volt^{-1}$]

R = 8,313 Volt · Coulomb

T = abs. Temp.

F = 96540 Coulomb

c_e = Eintrittskonzentration

c_a = Austrittskonzentration

Das Vorzeichen des Diffusionspotentials bestimmt die schnellere Ionenart, welche sich im Ueberschuß in der Grenzfläche der verdünnteren Lösung befindet (Abb. 1).

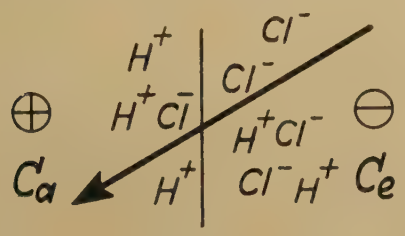


Abb. 1

Einen maßgeblichen Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit oder Ionenbeweglichkeit hat die Größe der Hydratationshülle, die das Ion im Wasser durch Betätigung polarer Kräfte umgibt. Im Falle KCl sind für die beiden Ionenarten Ionenbeweglichkeit und Hydratationshülle beinahe gleich groß. Sie wandern deshalb fast gleich schnell, so daß der Wert des Diffusionspotentials sehr niedrig liegt. Bei HCl bewegt sich das Wasserstoffion wesentlich schneller als das Chlorion. Das Lithium-Ion wandert mit seiner großen Hydratationshülle verhältnismäßig langsam.

Ionenbeweglichkeiten $cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot Volt^{-1}$	U	Verhältniszahlen der Hydratationshüllen [1]) V
H+	$33 \cdot 10^{-4}$	1
K+	6,75 „	5,4
Li+	3,5 „	13,8
Cl−	6,85 „	4,0

Diffusionspotentiale:	Konzentrationsgefälle 0,1 n–0,01 n HCl	KCl	LiCl
errechn. Werte	+ 36,4	− 0,4	−43,7 mV
gemessene „	+ 36	0	−15 „ [2])

Bringt man eine gänzlich eingetrocknete Kolloidiummembran in die Grenzschicht zweier verschiedenhaltiger Lösungen eines Elektrolyten, dann ergeben sich für die Diffusionsverhältnisse der Ionen wesentlich andere Bedingungen; es kommt zur Ausbildung eines Membranpotentials, welches man, da es sich hier um den Dialysevorgang eines Elektrolyten handelt, zur schärferen Kennzeichnung Dialysepotential nennt[3]) (Abb. 2).

Dialysepotential:

$$E_\delta = \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{R \cdot T}{F \cdot 0{,}4343} \cdot \log \frac{c_e}{c_a} \text{ Volt}$$

u und v = Ionenbeweglichkeiten innerhalb der Membran.

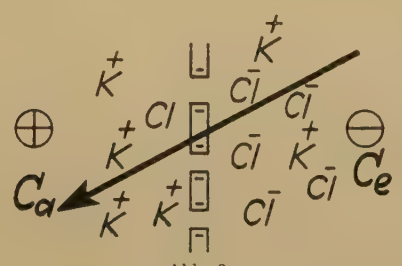


Abb. 2

Die Ionenbeweglichkeit durch eine Membran im Konzentrationsgefälle wird durch

*) Die folgenden Untersuchungen an Membranen schließen sich an an eine frühere von Prof. E. Manegold angeregte Arbeit über Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen [1a]) aus dem Institut für Kolloidchemie in Dresden.

grenzflächenelektrische und räumliche Bedingungen wesentlich beeinflußt.

Die Wandungen der wassergefüllten Poren und Kanäle einer Membran sind mit Grenzionen oder Haftionen[4]) besetzt, denen gegenüber sich zum elektrischen Ausgleich im Wasser Ergänzungsionen oder Gleitionen befinden. Die Grenzionen bei organischen Membranen sind beispielsweise Carboxyl-, Sulfo- und Aminogruppen; in anorganischen Diaphragmen bilden sie sich durch Hydratation von Silikaten oder basischen Metallsalzen. Die Ergänzungs- oder Gleitionen liefern die im Wasser befindlichen Säuren, Basen oder Salze.

Eine räumliche sowie eine elektrische Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch Membranen ist nur bei sehr engen Poren- und Hohlraumstrukturen möglich, die den Kraftraumsystemen (kleinste Abmessung kleiner als ein 1 mμ) zugezählt werden[5]). Im Gegensatz dazu stehen die weiten Kanäle und Durchlässe von Kapillar- und Leerraumsystemen, die für Ionenbeweglichkeiten innerhalb eines Hohlraumsystems einflußlos sind.

Bei Vorhandensein negativer Grenzionen an den Porenwandungen einer Membran werden die Anionen durch elektrostatische Abstoßungskräfte in ihrer Beweglichkeit hemmend beeinflußt. In diesem Fall ist die Membran vorzugsweise durchlässig für Kationen oder selektiv kationenpermeabel. Bei Anionendurchlässigkeit sind die dialytisch wirksamen Grenzionen positiv geladen. Die Ionenselektivität einer Membran wird zusätzlich durch eine räumliche Behinderung der Ionen bei ihrer Wanderung (Siebeffekt)[6]) überlagert. Die Hydratationshülle, welche die Ionen umgibt, kann Anlaß für völlige Undurchdringlichkeit, zumindestens der Grund zur Herabminderung der Ionenbeweglichkeit infolge von Deformation der Wasserhülle bei dem Konzentrationsausgleich durch eine Membran sein[7]). Beim Donnanpotential ist dieser Siebeffekt von besonderer Bedeutung.

Je nach Porenweite eines Diaphragmas oder einer Membran läßt sich die Wandladung bzw. die Ionenselektivität durch folgende Meßverfahren bestimmen.

Bei negativer Wandladung:

Leerraum, Kapillarraum:

Elektroosmose: Das Wasser strömt nach der Kathodenseite des Diaphragmas.

Strömungspotential: Der negative Pol entsteht in dem diaphragmenbegrenzten Raum, in welchem das Wasser aus den Diaphragmenporen einströmt.

Kraftraum:

Dialysepotential: Der negative Pol leitet sich von der konzentrierteren Lösung ab.

Bei positiver Wandladung des Hohlraumsystems kehren sich die oben beschriebenen Verhältnisse um.

Dialysepotentialmeßapparatur

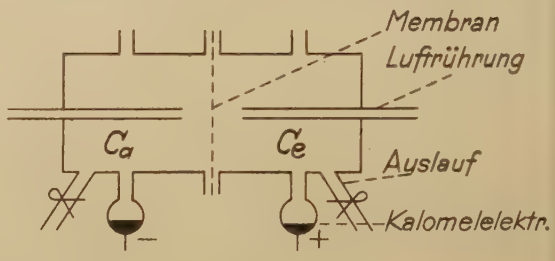


Abb. 3

Das Dialysepotential, dessen Vorzeichen sich wie beim Diffusionspotential nach der verdünnteren Lösung, also nach dem schnelleren Ion, richtet, hat bei einem Konzentrationsgefälle von 0,1 n — 0,01 n folgende gemessene Werte:

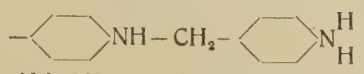
	HCl	KCl	LiCl	
Kollodiummembran (kationenpermeabel)	+54,8	+47	+45 mV	[8])
Kollodium-$AlCl_3$+NH_3	−32	−51	[9]) −43	„

Besonders eindrucksvoll ist der Wert des Dialysepotentials gegenüber dem Diffusionspotential bei KCl. War bei dem Diffusionspotential der Wert auf Grund fast gleicher Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionenarten beinahe Null, so reicht der Wert des Dialysepotentials infolge der Ionenselektivität der Membran fast an den theoretischen Wert von 57 mV heran.

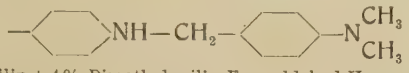
Vergleichende dialytische und elektrodialytische Messungen an selektiv anionenpermeablen Membranen mit organischen und anorganischen Ladungsträgern

Zu diesem Zweck wurden Kollodiummembranen hergestellt, in die als Ladungsträger aminogruppenhaltige Kunstharze bzw. basische Metallsalze — 10proz. bezogen auf trockenes Kollodium — in feinster Verteilung eingelagert waren.

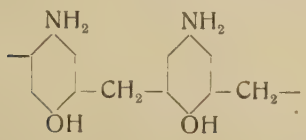
Folgende Kunstharze wurden verwendet:



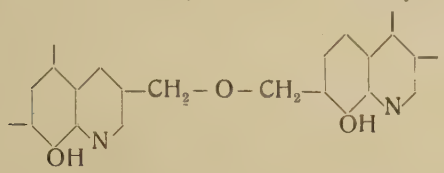
Anilin-Formaldehyd-Harz — 1:1,5 Mol — Katalysator: HCl



Anilin + 4% Dimethylanilin-Formaldehyd-Harz



p-Aminophenol-Formaldehyd — 2:1 Mol — Katalysator: HCl



8-Oxychinolin-Formaldehyd — 1:1 Mol — Katalysator: NaOH

Herstellung der Membrangießlösung

Zerkleinerte Harzmengen wurden unter Erwärmen in wenig Dimethylsulfat und Alkohol (Raumteile 1:1) kolloid gelöst. Nach Abkühlung gab man langsam eine Lösung von Alkohol + Aether (Raumteile 1:1) zu, die das Harz feinteilig zur Ausflockung brachte. Diese Harzaufschwemmung wurde einer 4proz. Kollodiumlösung (Gehe & Co., Dresden) zugegeben und durch Umschwenken darin gleichmäßig verteilt. Je nach Größe der Membran wurden bestimmte Mengen der Gießlösung auf eine waagerecht ausgerichtete Glasplatte gegeben, zur vollständigen Ausbreitung mit einer flachen Petrischale überdeckt und dann der völligen Austrocknung überlassen. Im Wasser wurde die Membran vom Glas gelöst und für die Versuche aufbewahrt. Harze, die ohne Dimethylsulfatbehandlung verwendet werden sollten, wurden so fein als möglich gepulvert, mit Alkohol angefeuchtet und in Kollodiumlösung aufgeschwemmt.

Basische Metallsalze ließen sich in Kollodiumlösung durch Lösen der mit Wasser kristallisierten Chlorverbindung und Einleiten einer unter dem Aequivalenzpunkt liegenden Menge Ammoniakgas herstellen. Metalloxyde bzw. Hydroxyde schwemmte man mit Alkohol angefeuchtet in der Kollodiumlösung auf.

Dialytische Messungen

Die Dialysepotentiale wurden mit einer Apparatur nach E. Manegold und K. Viets in Verbindung mit einem Röhrenvoltmeter nach Friedr. Müller und W. Dürichen[10]) nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode bestimmt.

Dialysepotentiale:	0 – 0,01 n	0,01 n – 0,1 n KCl
Anilin-Harz	– 65 mV	– 25 mV
Anilin-Dimethylanilin-Harz	– 60 „	– 23 „
p-Aminophenol-Harz	– 34 „	– 11 „
8-Oxychinolin-Harz	– 32 „	– 10 „
basisches Aluminiumsalz ($AlCl_3 + NH_3$)	– 73 „	– 49 „
basisches Eisensalz ($FeCl_3 + NH_3$)	– 23 „	– 35 „

In mehrfachen Meßreihen wurden zwischen Anilinharz und methyliertem Anilinharz sowie Harz mit verschiedenem Dimethylanilinzusatz in den Dialysepotentialen keine besonderen Unterschiede festgestellt.

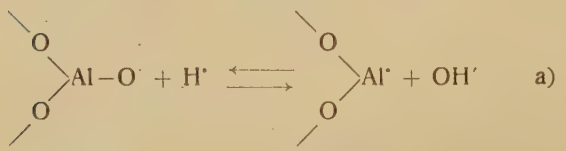
Versuche in gleicher Anordnung mit Harnstoffharz (Kaurit), Melaminharz (Madurit) und basischen Farbstoffen ergaben wegen zu geringen Kondensations- und Assoziationsgrades sowie wegen zu schwacher basischer Eigenschaften des Ladungsträgers negative Ergebnisse.

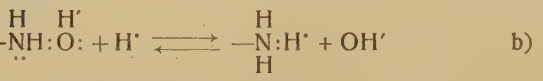
Messung der Anionenpermeabilität der positiv polaren Membranen in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration

Die Werte wurden mit der Dialysepotentialmeßapparatur unter Verwendung von Pufferlösungen, die nach Thiel, Schulz u. Coch hergestellt waren[11]), bestimmt. Die gefundenen p_H-Werte besagen, daß bei dieser Wasserstoffionenkonzentration das Dialysepotential Null ist, die Membran demnach apolaren Charakter angenommen hat, die Ionenaktivität der basischen wie der sauren Grenzionen der Membran sich gegenüber den beweglichen Ionen im Wasser ausgeglichen haben. Dieser p_H-Wert beim Dialysepotential = Null wird auch isoelektrischer Punkt genannt.

	pH bzw. i. P.
Anilinharz mit 4% Dimethylanilin	10,3
Anilinharz mit Dimethylsulfat behandelt	10,3
Anilinharz	10,0
p-Aminophenolharz mit Dimethylsulfat behandelt	10,3
p-Aminophenolharz	10,0
8-Oxy-Chinolinharz m. Dimethylsulfat behandelt	9,0
$AlCl_3 + NH_3$ in Kollodium	5,7
$FeCl_3 + NH_3$ in Kollodium	1,7
$Al(OH)_3$ trocken dem Kollodium zugegeben	1,6
ZnO trocken dem Kollodium zugegeben	3,3
Pb_3O_4 trocken dem Kollodium zugegeben	tiefer als 1
Fe_2O_3 (Polierrot) trocken dem Kollodium zugegeben	tiefer als 1

Ergebnis: Sämtliche anionenpermeablen Membranen besitzen amphoteren Charakter, d. h. sie laden sich bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration um. Aminharze mit Methylgruppen besitzen einen höheren isoelektrischen Punkt als Harze mit einfachen Aminogruppen. Basische Metallsalze zeigen einen höheren isoelektrischen Punkt als die entsprechenden Hydroxyde bzw. Oxyde. Der Reaktionsmechanismus wasseranehmender amphoterer Stoffe (Ampholyte) in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration hat folgende Formulierung:





a) G. Hesse, O. Sauter, Die p_H-Abhängigkeit der Adsorption amphoterer Stoffe. Die Naturwissenschaften **9**, 277 (1947).

b) Nach E. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration **1**, 208 (Berlin 1922). Bestätigung des einsamen Elektronenpaares der Oxydgruppe (alkal.) und der Aminogruppe (sauer).

Elektrodialytische Versuche mit polaren Membranen

Die Dialyse (Abb. 4) bezweckt eine Entsalzung einer kolloiden Lösung, die sich in einem von halbdurchlässigen Membranen begrenzten Raum befindet. Sie hält sich durch das Konzentrationsgefälle: Salzlösung — salzfreies Lösungsmittel im Gang. Eine Störung der Wasserstoffionenkonzentration von Bedeutung innerhalb der kolloiden Lösung tritt hierbei nicht ein, sofern von den Grenzflächenvorgängen an der Membran und Hydrolyseerscheinungen an den Grenzflächen der Kolloidteilchen während der Dialyse abgesehen wird.

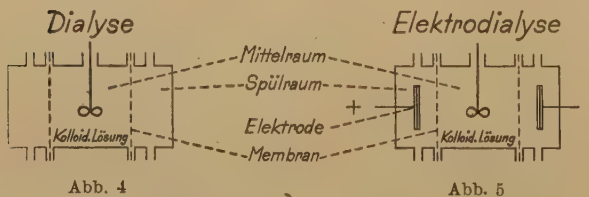


Abb. 4 Abb. 5

Die Elektrodialyse (Abb. 5) beschleunigt den Vorgang der Dialyse unter Hinzunahme der Elektrolyse. Hierbei kommt es infolge der unterschiedlichen Ionenbeweglichkeit der Salzbestandteile beim Abwandern aus dem Mittelraum, der die salzhaltige Kolloidlösung enthält, nach den Elektrodenräumen zur Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration im Mittelraum, die bei ungepufferten kolloiden Lösungen zu Ausflockungserscheinungen führen kann.

Bei Benutzung von zwei negativ-polaren (kationenpermeablen) Kollodiummembranen, die den Mittelraum vom Anoden- und Kathodenraum trennen, veranlaßt die Elektrodialyse in der kolloiden salzhaltigen Lösung in Wechselwirkung mit Wasser Säurebildung. Dies erklärt sich aus dem zwangloseren Durchtritt der Kationen durch die negative Membran. Andererseits werden die Anionen in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Potentialgefälle elektrostatisch durch die negativen Grenzionen der Membranporen gehemmt. (Abb. 6b)

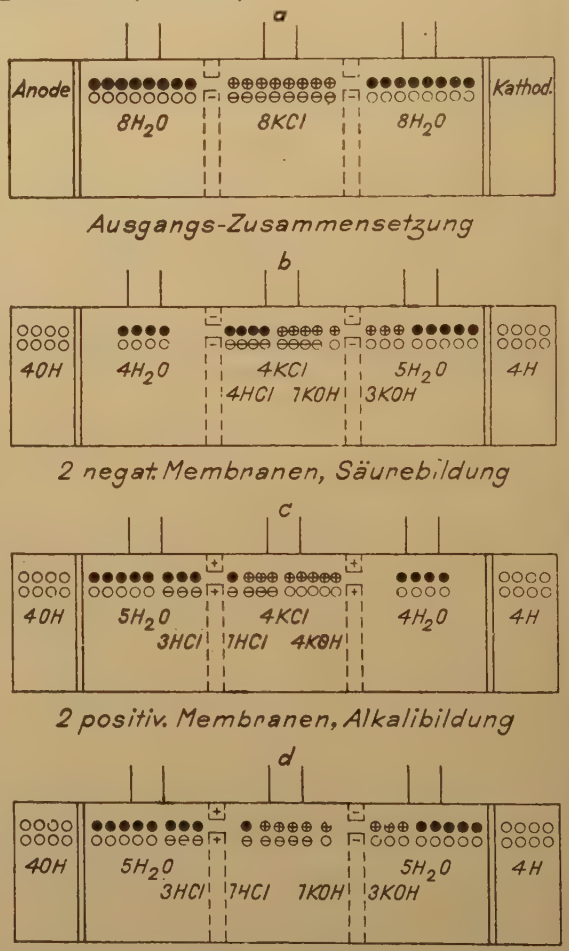


Abb. 6

Sofern man elektrodialytisch mit einer Membrankombination aus zwei beständigen, von der Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration unabhängigen, positiv polaren Membranen arbeiten könnte, müßte das zu einer beträchtlichen Alkalihydroxydbildung im Mittelraum führen (Abb. 6c).

Um Neutralitätsstörungen zu vermeiden, wird bei der Elektrodialyse der die Salzlösung enthaltende Mittelraum von dem Kathodenraum mit einer kationenpermeablen Membran und von dem Anodenraum mit einer anionenpermeablen Membran getrennt. Bei dieser Membranschaltung werden die auswandernden Salzionen in ihrer Beweglichkeit durch elektrostatische Kräfte praktisch nicht behindert (Abb. 6d).

Abb. 6 zeigt eine modellmäßige Darstellung der Wasserstoffionenkonzentrationsänderung während der Elektrodialyse in einer Dreizellenapparatur. Die Bilder beschreiben schematisch die Ionenverteilungsverhältnisse nach Durchgang von vier Faraday, wobei angenommen wird, daß die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen keine sekundären Störungen bedingen.

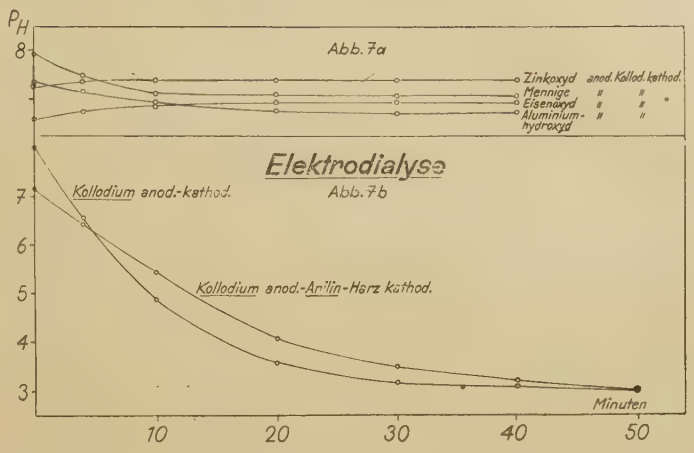


Abb. 7

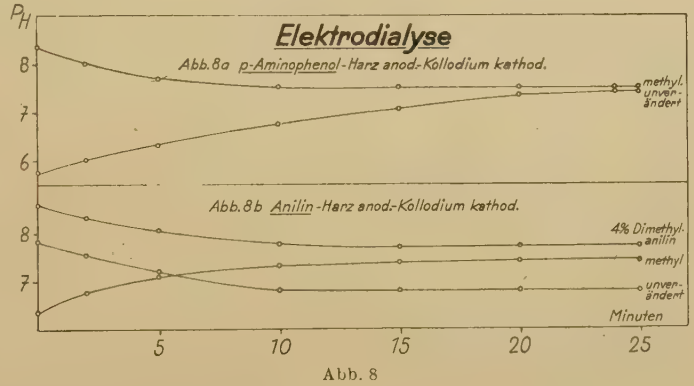


Abb. 8

Das Vorzeichen der ortsfesten Grenzionen ist auf der Membran markiert. Die Oeffnung in der Membran stellt eine Einzelpore dar[12]).

Die elektrodialytischen Versuche, die im besonderen eine Prüfung auf Beständigkeit der Grenzflächenladung von anionpermeablen Membranen sein sollten, wurden in einer Apparatur durchgeführt, die im wesentlichen der Universalapparatur von E. Manegold für Membranversuche[13]) glich. Der Werkstoff der einzelnen Zellen, die etwa 100 ccm faßten, war Astralonrohr ⌀ 5,5 cm. Die Elektroden, die sich in einem Abstand von 4 cm von den Membranen befanden, bestanden aus Nickelblech. Die Mittelzelle war mit 100 ccm 0,01 n KCl ohne Gegenwart eines Kolloides gefüllt. Diese Lösung wurde mit kohlensäurefreier Luft in Bewegung gehalten und mit einer Glaselektrode auf Aenderung des p_H-Wertes kontrolliert. Die Spülung der Elektrodenräume erfolgte mit destilliertem Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit, so daß bei einer Spannung von 220 Volt maximal ein Strom von 18 mA floß (0,8—0,9 mA/cm²).

Die Kurvenbilder (Abb. 7 und 8) zeigen die Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Elektrodialysedauer von etwa 30 bis 40 Minuten.

Bei Anwendung zweier negativer Kollodiummembranen tritt in der Mittelzelle infolge der geminderten Abwanderungsgeschwindigkeit der Chlorionen Säurebildung ein (Abb. 7b).

Schaltet man an Stelle der negativen Kollodiummembran an der Kathodenseite eine positive Aminoharzmembran ein, so bleibt die Reaktion in der Mittelzelle nicht neutral, wie es die Theorie fordert, sondern sie wird sauer. Dieses ist auf Grund des amphoteren Charakters der Aminoharzmembran in der Umgebung angestauter Kaliumionen zu erklären. Die Aminoharzmembran verhält sich bei alkalischer Reaktion wie eine negative Membran (Abb. 7a). Bei der Membrananordnung: Positive Membran an der Anodenseite — negative Membran an der Kathodenseite — gleichgültig ob organisch oder anorganischer Herkunft, strebt die Wasser-

stoffionenkonzentration einem bestimmten Gleichgewichtswert in der Nähe von $p_H = 7$ zu, unabhängig davon, ob die Ausgangsreaktion schwach sauer oder alkalisch war (Abb. 7a, 8). Anionenpermeable Membranen, die Methylenblau und Oxy-Chinolin-Formaldehydkondensatharz enthielten, luden sich während der Elektrodialyse infolge der Löslichkeit des Ladungsträgerstoffes zu kationenpermeablen Membranen um.

Mit diesem Ergebnis wurde das angestrebte Ziel erreicht: Die Elektrodialyse ohne Störung der Wasserstoffionenkonzentration im Mittelraum, gesteuert durch eine amphotere in schwachsauerer Umgebung positive (anionenpermeable) Membran auf der Anodenseite und auf der Kathodenseite durch eine negative (kationenpermeable) Membran.

p_H-Endwerte bei der Elektrodialyse mit der Membranzusammenstellung: Anodenseite: anionenpermeable Membran-Kathodenseite: kationenpermeable Membran

Anilinharz mit 4% Dimethylanilinzusatz	7,7
Anilinharz mit Dimethylsulfat behandelt	7,4
Anilinharz	6,8
p-Aminophenolharz mit Dimethylsulfat behandelt	7,5
p-Aminophenolharz	7,4
8-oxy-Chinolinharz mit Dimethylsulfat behandelt	7,4
Kollodium — $AlCl_3 + NH_3$	7,1
Kollodium — $Al(OH)_3$	6,7
Kollodium — Fe_2O_3 (Polierrot)	6,9
Kollodium — ZnO (Zinkweiß)	7,4
Kollodium — Pb_3O_4 (Mennige)	7,1
2 Kollodiummembranen	3,1

Die Membranen mit methylierten Harzen ergeben einen etwas höheren p_H-Wert als die Membranen mit unbehandelten Aminoharzkondensaten.

Zusammenfassung

Nach Darstellung der Verhältnisse, die vom Diffusionspotential zum Dialysepotential führen, wird die Herstellung anionenpermeabler Membranen mit organischen und anorganischen Ladungsträgern beschrieben. Die dialytischen und elektrodialytischen Versuche mit organischen und anorganischen anionenpermeablen Membranen zeigen, daß die Entsalzung von kolloiden Lösungen ohne eine nachteilige Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration möglich ist.

Schrifttum

1. J. Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie (Leipzig 1948). — 1a. E. Manegold und C. Kalauch, Kolloid-Z. **86**, 186; **86**, 313; **88**, 257 (1939). — 2. L. Michaelis, Kolloid-Z. **62**, 2 (1933). — 3. E. Manegold u. K. Viets, Kolloid-Z. **56**, 7 (1931). — 4. P. Böning, Elektr. Isolierstoffe (Braunschweig 1938). — 5. E. Manegold, Kolloid-Z. **80**, 253 (1937). — 6. L. Michaelis, Bull. Nat. Res. Counc. **69**, 119 (1929). — 7. K. Söllner u. H. Gregor, J. physic. Colloid. Chem. **50**, 470 (1946). — J. physic. Colloid. Chem. **51**, 299 (1947). — 8. L. Michaelis, Kolloid-Z. **62**, 2 (1933). — 9. E. Manegold u. C. Kalauch, Kolloid-Z. **88**, 257 (1939). — 10. Friedr. Müller u. W. Dürichen, Physik. Z. **39**, 657 (1938). — 11. A. Thiel, G. Schulz u. G. Coch, Z. Elektrochem. **40**, 150 (1934); R. Griesbach, Beihefte der angew. Chem. **31** (1939). — 12. E. Manegold u. C. Kalauch, Kolloid-Z. **86**, 313 (1939); E. Manegold, Verfahrenstechnik **6**, 176 (1940). — 13. E. Manegold, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937).

Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung
Teil III: Verschleiß und Grenzschichtreibung*)

Von Rembert Ramsauer (Oldenburg)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1948)

Die energetische Betrachtung umschließt das eine der zwei Kernprobleme der Grenzschichtreibung im technischen Bereich: das Problem der Reibungsverminderung zur Herabsetzung des Arbeitsverlustes. Das andere, nach begründeter Meinung vieler Techniker bei der gegenwärtigen Aufgabenstellung des Maschinenbaues fast noch wichtigere Problem aber bietet der bei der Grenzschichtreibung auftretende Verschleiß und seine Verhütung.

*) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. **111**, 3 (1948).

Die beiden Probleme, Reibungsverminderung und Verschleißsenkung stehen indeß nicht völlig getrennt nebeneinander, sondern besitzen eine innere Beziehung, die schon damit zum Ausdruck gekommen ist, daß die beim Verschleiß erforderliche Trennungsarbeit mit in die Energiebilanz einbezogen wurde. Andererseits aber ist der Zusammenhang auch nicht derart, daß man die Verschleißarbeit dem Reibungsverlust einfach gleichsetzen kann. Wäre dies wirklich so, dann könnte es genügen, das ganze Bemühen der Technik auf die Senkung des Reibungsverlustes zu richten; tatsächlich aber zeigt sich, daß der Verschleiß bei kleinen Reibungsbeiwerten meist störend hoch wird.

Der Zusammenhang zwischen Reibung und Verschleiß ist also verwickelter und erfordert eine eingehendere Analyse. Bevor wir jedoch zu den verschiedenen Auffassungen über den Mechanis-

mus des Verschleißes Stellung nehmen und eine eigene Deutung versuchen, werden wir gut tun, uns diejenigen wichtigsten Erfahrungstatsachen vor Augen zu führen, die von jedem Erklärungsversuch beachtet sein müssen.

Die erste dieser Tatsachen ist die, daß, wie schon gesagt, der Verschleiß keineswegs dem Reibungsverlust bzw. dem Reibungsbeiwert proportional ist. Im Gegenteil, als allgemeine Regel der Praxis kann viel eher gelten, daß bei der Grenzschichtreibung kleine Materialabtragung meist durch große Reibungsverluste erkauft wird und umgekehrt.[1]) Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für diesen Zusammenhang entnehmen wir der äußerst sorgfältigen Arbeit von Mailänder und Dies[2]), deren Angaben umso eher als zuverlässige Diskussionsgrundlage dienen können, als ältere Ergebnisse anderer Forscher einbezogen, bestätigt und vertieft werden. Abb. 1 bringt den Verschleiß und den Reibungsbeiwert von Weicheisen auf gehärtetem Cr-Stahl abhängig von der Belastung im gleichen Diagramm aufgetragen. Das Bild zeigt, daß „die Reibwertkurve annähernd das Spiegelbild der Verschleißkurve" ist; der mit wachsender Belastung absinkenden Reibungszahl entspricht ein Anstieg des Verschleißes, der im Minimum des Reibungsbeiwertes seinen Höchstwert erreicht, wieder absinkt und einen neuen Anstieg zeigt in dem Bereich, wo μ ziemlich konstant ist. Ist hier die Abhängigkeit zwischen Reibung und Verschleiß gemessen, so zeigen Untersuchungen anderer Forscher, daß z. B. in homologen Reihen der Verschleiß mit wachsender Kettenlänge zunimmt, während die Reibungszahl absinkt.[3])

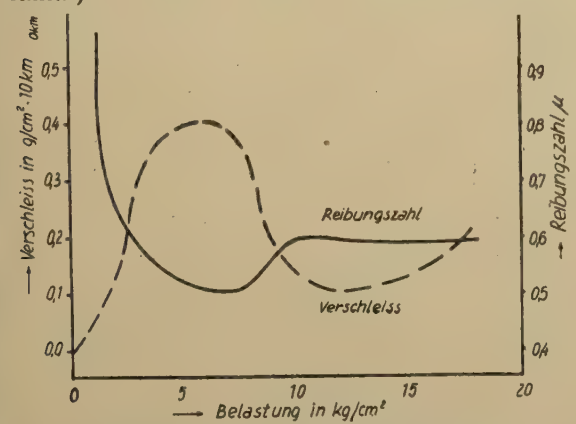


Abb. 1 Verschleiß und Reibungszahl von Weicheisen auf gehärtetem Cr-Stahl nach Mailänder-Dies

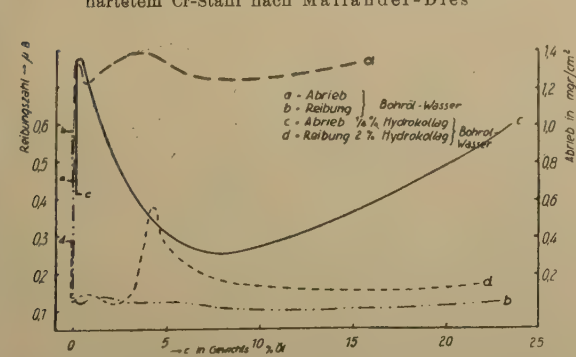


Abb. 2 Grenzflächenreibung und Abrieb von Messing in Gemischen von Bohröl-Wasser und Bohröl-Wasser Hydrokollag

Messungen im eigenen Institut bestätigen einen entsprechenden Zusammenhang ebenfalls. Allerdings wurde von uns nicht der Verschleiß an einer Reibungsapparatur selbst gemessen, sondern durch ein indirektes Verfahren als Abrieb in einer Mahlvorrichtung bestimmt, ein Verfahren, das besonders geeignet ist, den Einfluß der Schmierflüssigkeit auf die Größe des Verschleißes und die Konzentrationsabhängigkeit des Abriebs bei Zwei- oder Dreistoffgemischen zu untersuchen. Der Gewichtsverlust in der Zeiteinheit dient dabei zur Bestimmung der Mahlhärte, die dem Abrieb reziprok ist und sich als in empfindlicher Weise und weiten Grenzen von der Mahlflüssigkeit abhängig erweist. Abb. 2 (Kurve a und b) zeigt den Beiwert der Grenzschichtreibung und den Abrieb von Messing für eine Emulsion von Bohröl in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration. Dem schnellen Absinken der Reibungszahl entspricht im gleichen Konzentrationsbereich ein Anstieg des Abriebs um mehr als 100%. Noch eindrucksvoller gestaltet sich das Bild, wenn man diesem Wasser-Bohröl-Gemisch einen geringen Zusatz einer Graphitemulsion Hydrokollag zugibt Abb. 2, (Kurve c und d). Dem auffallenden Maximum der Reibungszahl bei etwa 5% Bohröl entspricht ein ganz erstaunlicher Tiefstwert des Abriebs im gleichen Konzentrationsbereich.[4])

Aus solchen Belegen darf indeß auch nicht zu viel abgelesen werden. Von einem irgendwie gesetzmäßigen Zusammenhang kann keine Rede sein; die Größen von Reibungskraft und Abrieb sind stets relativ genommen und ihre Veränderung rein qualitativ erfaßt. Es läßt sich bei vorsichtiger Betrachtung das Ergebnis höchstens in die Regel fassen, daß, wenn bei einem bestimmten Reibungsaggregat die Variation einer Einflußgröße eine Reibungserniedrigung bedingt, der Verschleiß im allgemeinen anwächst und umgekehrt. Immerhin aber ist diese Regel so auffallend, daß sie bei allen Deutungsversuchen des Reibungsmechanismus nicht übersehen werden kann.

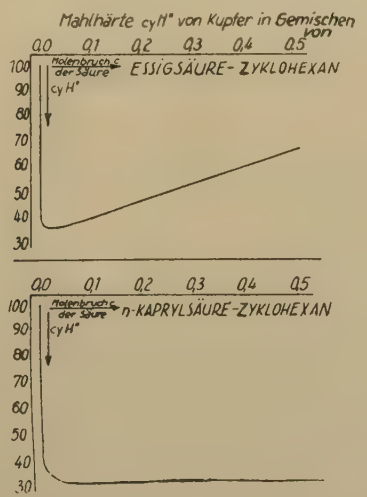


Abb. 3 Mahlhärte von Kupfer in Gemischen von Fettsäuren in Zyklohexan

Diese Regel gilt insbesondere bezüglich des Schmiermitteleinflusses. Die reibungserniedrigende Wirkung von Flüssigkeiten haben wir bereits ausführlich erörtert. Die Abb. 2 weist auf den Schmiermitteleinfluß beim Verschleiß hin, wie er durch die Untersuchungen von v. Engelhardt[5]) und im eigenen Institut sich ergeben hat. Die Widerstandsfähigkeit fester Körper gegen Verschleißbeanspruchung — wie sie beim Schleifen oder Mahlen gegeben ist — hängt danach ganz entscheidend von der Schmierflüssigkeit ab. Sie ist um so geringer, je kleiner die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit ist; ein grenzflächenaktiver Zusatz, der den Reibungsbeiwert schon bei geringen Konzentrationen herabsetzt, ruft gleichzeitig, wie z. B. in Abb. 3 der Zusatz von Essigsäure oder von Caprylsäure zu Zyklohexan eine ganz beträchtliche Herabsetzung der Mahlhärte d. h. eine Erhöhung des Abriebs von Kupferblättchen hervor. Wenn die Mahlhärte in reinem Zyklohexan gleich 100 gesetzt wird, sinkt die Härte bei Molenbrüchen von weniger als 0,1 bereits unter 40 ab. Diese ganzen Ergebnisse sind so zu deuten, daß die Adsorption eine Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie verursacht, wodurch die Vergrößerung der Grenzfläche, d. h. die Ablösung von Abrieb erleichtert wird.

In engem Zusammenhang mit dieser Feststellung steht ein weiteres Problem, das in einer Weise fast trivial erscheinen mag, das aber, wie wir sehen werden, bei der theoretischen Behandlung des Abriebproblems leicht übersehen wird: die Struktur, die Körnigkeit des Abriebs. Der gewichtsmäßige Hauptanteil des Verschleißes besteht — wenn wir von einer möglichen, aber normalerweise quantitativ nicht ins Gewicht fallenden molekularen Verdampfung an den festen Grenzflächen absehen — nicht etwa aus Teilen in molekularer Dimension, sondern aus relativ großen, oft scharfkantigen Splittern, aus Brocken mit typischen Bruchflächen, oder aus Spänen, — kurz, aus Teilen verschiedener Größe und Gestalt bis zu einer mit bloßem Auge sichtbaren Körnigkeit. Die genauen Untersuchungen von v. Engelhardt und von Gauditz haben dabei ergeben, daß die Abriebkörnung um so gröber ist, je kleiner die Grenzflächenspannung des Schmiermittels gegen den Festkörper ist, d. h. je kleiner die freie Grenzflächenenergie infolge Adsorption wird.

Der verschiedenen Körnigkeit des Verschleißes entspricht bei den Schleif- und Mahlversuchen auch die verschiedene Beschaffenheit der entsprechenden Oberflächen. Je gröber die Körnung, d. h. je größer die Adsorptionsneigung der Schmierflüssigkeit, desto rauher ist die zurückbleibende Oberfläche. Der Verschleiß bedingt eine „Rauhigkeit" der Oberfläche, die, wie wir durch fortlaufende mikroskopische Beobachtungen bei Versuchen mit der Reibungswaage feststellen konnten, in ganz charakteristischer Weise vom Schmiermittel abhängt. Die Oberfläche erleidet keine fortlaufende Glättung durch schichtweise Abtragung der Rauhigkeitsprofile bzw. durch plastisches Zerquetschen der Hügel in die Mulden, sondern der Verschleiß verursacht eine fortwährende Aufrauhung, die zu einer von dem Schmiermittel und den Arbeitsbedingungen (Last, Geschwindigkeit) des Reibungsaggregats abhängigen stationären Rauhigkeit der Oberfläche, einer schmiermitteltypischen Profilkurve, führt. Diese Tatsache ist, obwohl nicht völlig übersehen[6]), von der Theorie und Praxis bisher kaum in ihrer grundsätzlichen Bedeutung erkannt worden. Von einer Glättung kann beim Verschleiß nur insofern gesprochen werden, als nicht eingelaufene (werkstattbearbeitete) Oberflächen wohl eine Profilverbesserung erfahren; dies ist jedoch kein sich der idealen Glätte asymptotisch nähernder Vorgang, sondern endet, wenn nach dem Einschleifvorgang die spezifische Oberfläche erreicht ist. Benutzt man andererseits möglichst ideal glatte Oberflächen für Reibungsuntersuchungen, so erweist sich die dabei aufgewendete Mühe als vergebens, da die Oberfläche doch dem spezifischen Oberflächenzustand zustrebt und dabei wieder aufgerauht wird[7]).

Daß gerade diese Punkte aus einem breiten Erfahrungsmaterial hervorgehoben werden, mag vielleicht als willkürlich erscheinen. Aber es sind dies die allgemeinsten Erfahrungstatsachen, und von ihnen, nicht von den Versuchsergebnissen unter speziellen Bedingungen, muß der Versuch einer Analyse der Gesamterscheinung „Verschleiß" ihren Ausgang nehmen. Außer acht gelassen ist zunächst auch das Erfahrungsmaterial, das auf chemische Prozesse in Verbindung mit dem Verschleißvorgang hinweist. Daß solche Prozesse stattfinden, darf außer Zweifel gestellt werden; sie sind, wenn wir die Frage behandeln, wieso es zur Trennung von Materialbrocken aus der Oberfläche kommt, indessen von sekundärem Belang; entweder hat dieser chemische Prozeß — meist eine Oxydation oder eine Nitrierung —, bereits vor dem Trennungsvorgang stattgefunden und bedeutet dann nur eine Änderung der Materialeigenschaften und die Störung der stofflichen Homogenität der festen Grenzschicht, oder aber er ist nach der Trennung ein unter wesentlicher Mitwirkung der freiwerdenden Bindungsenergie stattfindender Vorgang, oder beides zusammen. Der Verschleiß mag also wohl oxydiert oder sonst chemisch beeinflußt sein, das Trennungsphänomen wird mit diesen Hinweisen aber nicht geklärt.

Wenden wir uns nun den Versuchen zu, den Mechanismus des Verschleißes d. h. den Vorgang der Lostrennung von Materialbrocken aus der Oberfläche bei der Grenzschichtreibung zu erklären, so stoßen wir zunächst auf die in der Literatur fast unbestrittene

Meinung, daß der Verschleiß unmittelbaren Kontakt der reibenden festen Grenzflächen zur Voraussetzung habe.[8]) Diese Ansicht erscheint aber zweifelhaft im Hinblick auf unsere Kenntnis über die Haftung von Adsorptionsfilmen an Grenzflächen. Diese Haftkräfte liegen der Größenordnung nach erheblich über denen der technischen Festigkeit von Metallen, und eine rein mechanische Verdrängung solcher dünner Molekülschichten etwa durch Herausquetschen ist nicht recht vorstellbar. Eine andere Frage aber ist es, ob nicht die lokalen in der tatsächlichen Berührungsstelle vorliegenden Temperaturen direkt oder mittelbar infolge eines durch die freie Wärme möglich gewordenen chemischen Prozesses zu örtlicher Zerstörung des Adsorptionsfilms führen können. Wenn also auch nicht geleugnet werden soll, daß ein unmittelbarer Oberflächenkontakt bei der Grenzschichtreibung auftreten kann, so muß doch berücksichtigt werden, daß die allgemeine Form des Verschleißes die ist, bei der die Adsorptionsschicht nicht zerstört ist und ein solcher Kontakt nicht vorliegt.[9]) Die Erfahrung lehrt, daß Verschleiß bereits bei kleinen Drucken auftritt; er ist bei zähen Schmiermitteln nachgewiesen und in Schmierspalten von noch fast mikroskopischen Dimensionen.

Es erscheint an dieser Stelle zweckmäßig, auch eine Bemerkung über den Begriff der Tragfähigkeit, der neuerdings als kennzeichnend für die Schmierwirkung einer Flüssigkeit im Gebiet der Grenzschichtreibung hervorgehoben worden ist,[10]) einzufügen. Im Falle einer hydrodynamischen Schmierwirkung besitzt dieser Begriff seine volle Berechtigung und ist hinreichend umschrieben. Es fragt sich aber, wie weit er auch für die Grenzschichtreibung, insbesondere dann, wenn, wie bei der Haftreibung, jede Strömungswirkung mit Sicherheit auszuschließen ist, angewendet werden kann. Versteht man in solchen Fällen unter Tragfähigkeit die Belastung je Einheit der geometrischen oder der tatsächlichen Berührungsfläche, die der Schmierfilm trägt, ohne örtlich zerstört zu werden und metallischen Kontakt zu ermöglichen, so besitzt ein solcher Wert zweifellos außerordentliches theoretisches Interesse; er würde die oben berührte offene Frage, wenn ein Adsorptionsfilm an der Grenzfläche durch äußere mechanische Kräfte zerstört wird, beantworten. Für das Problem des Verschleißes und die Praxis der Reibungstechnik aber ist er als Kennzahl der Schmiereignung unbrauchbar, eben weil der Verschleiß schon einsetzt, lange ehe man in den Bereich solcher kritischen Beanspruchung des Schmierfilms gelangt.

Indem wir betonen, daß die allgemeine Form des Verschleißes die ohne metallischen Kontakt ist, haben wir bereits diejenigen Deutungen des Verschleißmechanismus abgelehnt, die eine Abtragung als ausschließliche Folge der Adhäsionswirkungen in den tatsächlichen Berührungsflächen ansehen. Nach diesen Vorstellungen soll in den tragenden Berührungsflächen eine Kaltverschweißung der Oberflächen mit nachfolgendem Bruch in der Tiefe der Oberflächenrauhigkeit stattfinden. Auf einer solchen Vorstellung baut beispielsweise Holm auch seine energetischen Betrachtungen über den Verbleib der Reibungsarbeit auf.[11]) Nach ihm ist der Reibungsverlust im wesentlichen die Scherarbeit gegen die Adhäsionskräfte in der tatsächlichen Berührungsfläche. In vereinzelten Fällen findet aber der Bruch auch in einer anderen als der ursprünglichen Berührungsschicht statt; das so aus der einen Grenzfläche herausgelöste, an der fremden Oberfläche hängende Stück soll sich dann aus unbekannten Ursachen wieder ablösen. „Vielleicht wird dieses Stück später wieder gelockert und geht als Verschleiß verloren." Abgesehen von grundsätzlichen Einwänden gegen den energetischen Ansatz von Holm, in dem die Verformungsarbeit, die zu Spannungsveränderungen der gesamten Grenzfläche führt, nicht hinreichend beachtet ist, muß man doch die Frage stellen, wie denn dies spätere Abbröckeln vor sich gehen soll? Die Adhäsionskräfte sind ja keine zeitlich abklingenden Kräfte, die das mitgenommene Teilchen wieder fallen lassen, wie der ausgeschaltete Elektromagnet das Eisenstück. Ein solcher Vorgang stellt keine Materialabtragung, sondern eine Materialübertragung von einer Grenzfläche auf die andere dar und erklärt nicht den Verschleißprozeß. Daß solche Materialübertragungen vor allem bei trockener Reibung von Metallen mit großen Härteunterschieden in großem Umfange stattfindet, wird nicht in Zweifel gezogen. Wir haben es dabei aber mit einem Sonderfall der Grenzschichtreibung zu tun, der gewiß seine interessanten, z. T. noch ungeklärten Probleme bietet, der aber keine allgemeine Erklärung des Verschleißes, bei Anwesenheit von reibungsvermindernden Schmiermitteln zu geben vermag.

Glücklicher und anschaulich zusagender erscheint gegenüber dieser Vorstellungen dann eher die alte, bei den Technikern heute noch weit verbreitete Meinung, daß der Verschleiß die Abtragung der Oberflächenrauhigkeiten darstelle. Die Rauhigkeitshügel der Grenzflächen sollen sich so gegeneinander verzahnen, daß sie bei tangentialer Beanspruchung abgerissen werden. Zwar würde sich so die relativ große Körnung des Abriebs erklären, nicht aber der oft reziproke Zusammenhang zwischen Reibung und Verschleiß und auch nicht die Entstehung einer spezifischen Oberfläche. In der Tat wird von dieser Seite die mit der Erfahrung im Widerspruch stehende Ansicht vertreten, daß der Verschleiß stets zu einer optimalen Glättung der Oberfläche führe.[12]) Schmaltz vor allem hat diese Meinung durch seine Darstellung in der Technischen Oberflächenkunde weite Verbreitung geschaffen. „Es werden bei der Abnutzung zunächst die höchsten Teile der Oberfläche eingeebnet, bis schließlich im Laufe eines langen Zeitraumes die beiden sich berührenden Flächen mehr oder weniger glatt sind und die weitere Abnutzung nur noch sehr langsam fortschreitet." Auch Mailänder und Dies scheinen diese Auffassung zu teilen. Der mechanische Prozeß des Verschleißes wird als Folge der Reibungskräfte angesehen, die an den Oberflächenerhöhungen ihren Angriffspunkt finden, wobei die Oberflächenvorsprünge ineinanderzahnen und der Fortbewegung bis zur Grenze ihrer Festigkeit einen Widerstand entgegensetzen. Es ist zwar einleuchtend, daß in diesem Fall der Abrieb umso größer wird, „je tiefer die Zacken der Oberfläche ineinandergreifen", aber es bleibt unerklärt, warum die Reibungskraft nach Abb. 1 dann gerade ihren Kleinstwert hat.

Diese bisher besprochenen Deutungen des Verschleißphänomens mögen insofern von Belang sein, als Vorgänge wie Adhäsionsbrüche oder Rauhigkeitsverzahnungen wohl

auch statthaben. Solche Erscheinungen erweisen aber nur die immer wieder zu betonende Vielfältigkeit des ganzen Reibungsvorganges und lassen erkennen, daß man kaum hoffen darf, alle beim Verschleiß auftretenden Erscheinungen auf einen Nenner zu bringen. Es gibt natürlich auch Reibungsvorgänge, die zu einer stetigen Glättung der Werkstoffoberflächen führen. Bei diesem „Polier"-Vorgang handelt es sich aber, wie Smekal durch seine Untersuchungen des Ritzens an Glas gezeigt hat, um einen dem Wesen nach vom üblichen technischen Verschleiß ganz verschiedenartigen Vorgang der Oberflächenveränderung. Beim Polieren handelt es sich im Grundvorgang um „kerbwirkungsfreie Verformungsvorgänge" in homogenen Flächenelementen, beim Verschleiß aber um Verformungen über Kerb- und Lockerstellen hinweg, die eine ganz andere Beeinflußbarkeit gegenüber äußeren Einflüssen, insbesondere gegenüber einer Schmierflüssigkeit zeigen. Für das Verschleißproblem kommt es darauf an, den Vorgang einer stetigen Materialabtragung als Grunderscheinung erst einmal verständlich zu machen. In dieser Aufgabenstellung befindet sich die Reibungsphysik in einer den biologischen Wissenschaften nicht unähnlichen Lage, insofern, als es zunächst darauf ankommt, in die Vielfalt von Erscheinungen dadurch Klarheit zu bringen, daß man das Spezielle vom Typischen sondert und das Erscheinungsbild der Wirklichkeit auf ein Urbild zurückführt. Auch im Bereich des Anorganischen rechtfertigt es sich, in diesem Sinne von einem Urtypus zu sprechen. So betrachtet, ist der Poliervorgang dem Typus nach verschieden vom Verschleißvorgang, und die Frage, die uns hinsichtlich des Verschleißphänomens zunächst zu beschäftigen hat, ist die, wie sich der fortdauernde Materialbruch in der Oberfläche beim Übereinandergleiten zweier Festkörper erklärt, und welchen Einfluß das Schmiermittel dabei hat.

Versuchen wir eine Antwort auf diese Frage, so sind zunächst alle Rand- und Zusatzerscheinungen von dem zu sondern, was als wesentlich gelten kann. Zu den Nebenerscheinungen gehört die Anfangsabnutzung einer werkstattfrischen Oberfläche, ganz gleich, ob sie nun bloß abgedreht, geschmirgelt oder poliert ist, dazu gehören auch die Verschleißvorgänge bei mangelnder Schmierung, der trockene Kontaktverschleiß und das Fressen von Lagern, ferner die Hohlsogwirkung (Kavitation) sowie die Erscheinungen bei Wälzbewegungen und kombinierter Gleit-Wälzbewegungen mit ihren typischen Ermüdungsbrüchen (Pittings), oder die Wirkung von Fremdteilen im Schmieröl, seien sie nun durch das Öl hineingetragen oder beim Verschleiß selbst entstanden. Erst wenn ein stetiger Verschleiß auch nach beliebiger Einlaufzeit verständlich geworden ist, kann man versuchen, diese Fragen einzubeziehen und das Vorstellungsbild entsprechend zu erweitern.

Im Sinne der bisher gemachten Ausführungen über den Reibungsvorgang muß das Kernproblem des Verschleißes ein mikrogeometrisches Problem der Festigkeit der tragenden Oberflächenrauhigkeiten sein. Bedenkt man aber, daß selbst bei dem dimensionsmäßig viel größeren Vorgang der spanabhebenden Bearbeitung von Oberflächen unsere Kenntnisse noch höchst unvollständig sind[13]) und die physikalische Erforschung eines technischen Begriffes wie die Härte noch sehr problematisch ist,[14]) dann wird wohl klar, daß es hier weniger darauf ankommen kann, eine Lösung des Problems zu geben, als vielmehr mit einer Präzision der Fragestellung die weitere Forschung und experimentelle Arbeit auszurichten.

Setzen wir den allgemeinen Fall geschmierter Grenzschichtreibung, so tritt bei langsamer Steigerung der äußeren Last, wie die Energiebetrachtung gezeigt hat und wie es durch die Berechnung der Reibungscharakteristik glaubwürdig gemacht wurde, in den einzelnen tragenden Oberflächenteilen zunächst eine vorwiegend elastische Rauhigkeitsverformung ein, die bei Steigerung des spezifischen Flächendruckes in eine plastische Verformung übergeht. Was geschieht nun aber mit den tragenden Flächen bei weiter fortgesetzter Steigerung des spezifischen Druckes? Aus den makroskopischen Festigkeitsuntersuchungen wird es nahegelegt, dabei zwischen dem Verhalten der spröden und der mehr plastischen Stoffe zu unterscheiden. Während bei plastischen Stoffen ein seitliches Abfließen der Rauhigkeitshügel vor allem längs bevorzugter Gleitebenen und in Richtung der größten Schubspannung zu erwarten wäre, könnte man bei spröden Stoffen oberhalb eines kritischen spezifischen Druckes an eine Splitterung denken, die an den Kerbstellen des Materials einsetzt und längs unregelmäßiger, vielleicht den Korngrenzen des Materials entsprechenden Flächen verläuft. In jedem Fall aber hätten wir — und dies erscheint uns als wesentlich — eine Rißbildung im Rauhigkeitshügel unter einer Neigung zur Tangentialen zu erwarten. Die Unterscheidung in spröde und plastische Bruchvorgänge würde dem Reißspan und dem Fließspan bei der technischen Oberflächenbearbeitung entsprechen[15]), wobei die Variationsbreite des Vorganges besonders bei der plastischen Verformung dadurch gekennzeichnet ist, daß sowohl ein mehr kontinuierlicher Fließvorgang (Fließplan) als auch

ein Scher- oder Stauchvorgang mit Rißbildung unter 45° zur Belastungsnormale (Scherspan) möglich sein kann. Aber selbst bei der Spanabhebung können solche Unterscheidungen nur ein sehr grobes Bild der wirklichen Mannigfaltigkeit geben, und es bleibt zu vermuten, daß bei allen Mikroverformungen wie auch vor der Werkzeugschneide oder beim Pressen in mikrogeometrischen Bereichen primär generell ein volumenkonstantes Fließen des Materials stattfindet[16]), so daß die makroskopische Unterscheidung von plastisch und spröde im mikrogeometrischen Bereichen gegenstandslos wird. Es muß dabei vorerst allerdings noch unentschieden bleiben, inwieweit dieses Materialverhalten nur eine Folgeerscheinung örtlich hoher Temperaturen[17]) in der Oberfläche darstellt.

Wie der Verformungsvorgang in seinem zeitlichen Ablauf und funktionellen Zusammenhang im einzelnen auch sein mag, auf jeden Fall entstehen in der Oberflächenschicht der Festkörper durch die Verformung aber so erhebliche Spannungen, daß die Festigkeitsgrenze des Materials überschritten wird. Selbst bei der plastischen Verformung homogener Flächenelemente, wie sie bei den kerbwirkungsfreien Ritzbahnen von Smekal vorliegen, sind die entstehenden Spannungen so groß, daß unter der Oberfläche die von Klemm beobachteten langsam wandernden Risse entstehen. Für den allgemeinen Fall der Oberflächenverformung bei der Reibung aber liegt die Festigkeit infolge der Wirkung von Kerb- und Lockerstellen erheblich tiefer. Die plastische Verformung führt also zwangsläufig über Rißbildung zum Materialbruch, ohne daß eine scharfe Grenze zwischen beiden Erscheinungen möglich wäre. Der Materialbruch ist eine Folge des durch die Verformung hervorgerufenen Spannungszustandes in der Oberflächenschicht, und der Riß entsteht, einsetzend an den Kerbstellen unter beliebigem Winkel in das Material hinein.

Welche Rolle spielt nun eine anwesende Flüssigkeit bei diesem Vorgang? Die plastische Verformung braucht, wie in Teil II ausgeführt ist[18]), nicht notwendig von einem Schmiermittel beeinflußbar zu sein; ist aber die Rißbildung erfolgt, so steht der weitere Vorgang bis zur Ablösung von Materialstückchen aus der Oberfläche unter dem entscheidenden Einfluß des Schmiermittels. Die Flüssigkeitsmoleküle dringen in den entstehenden Spalt ein und üben dabei eine Art Sprengwirkung aus. Dieser Spalteffekt ist — wie in Teil II ebenfalls bereits gestreift — um so wirksamer, je größer die Grenzflächenaffinität der Flüssigkeit ist. Die bei der Entstehung von Verschleißbrocken zu leistende Arbeit zur Oberflächenvergrößerung ist $A_0 = \gamma \cdot \Delta O$, wobei γ die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit gegen den Festkörper und ΔO die Vergrößerung der Oberfläche darstellt[19]). Bei gleichem Arbeitsaufwand A_0 muß also die Oberfläche um so mehr vergrößert werden, je kleiner die Grenzflächenspannung ist, d. h., je stärker die freie Grenzflächenenergie durch das jeweilige Schmiermittel herabgesetzt wird. Ob dabei tatsächlich für den technischen Verschleiß die Beziehung

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Delta O_2}{\Delta O_1}$$

zweier Schmiermittel 1 und 2 quantitativ streng gültig ist, läßt sich mangels genauer Kenntnis der Grenzflächenspannungen gegen Festkörper noch nicht überprüfen. Die Gültigkeit einer solchen Relation setzt die Auffassung voraus, daß der Arbeitsaufwand zur Oberflächenvergrößerung bei ein und demselben Material stets den gleichen Anteil der gesamten Verformungsenergie ausmacht, eine Annahme, die theoretisch plausibel sein mag, aber doch eine ganz bestimmte zunächst noch unbewiesene Vorstellung über den Zusammenhang zwischen Verformungsarbeit und Trennungsarbeit enthält.

Auf jeden Fall aber folgt aus diesen Erwägungen die experimentell bestätigte Zunahme des Verschleißes mit wachsender Grenzflächenaffinität des Schmiermittels. Je stärker die freie Grenzflächenenergie durch die Adsorption herabgesetzt wird, desto größer ist die Verschleißmenge, desto gröber ist die mittlere Korngröße des Abriebs und die Rauhigkeit des entstehenden Oberflächenprofils.

Dieser Zusammenhang zwischen dem Verschleiß und der Grenzflächenaffinität einer Flüssigkeit gewinnt indeß erst dann eine für die Technik der Reibung und Schmierung prinzipielle Bedeutung, wenn man ihn in Vergleich setzt zu der — in Teil II behandelten[20]) — Beziehung zwischen Grenzflächenaffinität und Reibungsverlust. Zwar besteht keine generelle Abhängigkeit der Reibung von der Stärke der Grenzflächenneigung einer Flüssigkeit, aber innerhalb chemisch verwandter reiner Stoffe erweist sich doch als Regel, daß der Energieverlust durch Reibung bzw. der Reibungsbeiwert sinkt mit steigender Grenzflächenaffi-

nität. Größere Grenzflächenaffinität bedeutet aber, wie wir nun sehen, einen vergrößerten Verschleiß. Ganz grundsätzlich wird eine durch stärkere Grenzflächenaffinität bewirkte Herabsetzung der Reibung bezahlt mit erhöhtem Verschleiß.

Diese allgemeine Regel bekommt ihre besondere Bedeutung für die Praxis in Hinblick auf die Technik der sogenannten „aktiven" Zusätze. Reibung und Verschleiß werden in Gemischen verschiedener Moleküle bestimmt durch diejenige Molekülart, die die Grenzfläche besetzt hat, also durch die Moleküle, die die stärkste Affinität zur Grenzfläche haben und durch die die freie Grenzflächenenergie ein Minimum wird. Ein grenzflächenaktiver Zusatz, durch den der Verschleiß bereits bei kleinsten, gerade zur Besetzung der Oberflächen ausreichenden Konzentration erheblich vergrößert wird, braucht nun, wie in vorangegangen Ausführungen[20]) dargelegt wurde, den Reibungsverlust nicht notwendig vermindern. Wenn umgekehrt aber der Reibungsbeiwert durch einen Zusatz erniedrigt wird, so ist der Zusatz mit Sicherheit grenzflächenaktiver als das unversetzte Schmiermittel. Der Verschleiß muß also durch den Zusatz erhöht werden. Reibungsvermindernde Zusätze vergrößern also zwangsläufig den Verschleiß. Reibung und Verschleiß werden, wie zahlreiche Messungen von Abrieb und Reibung sowohl an Gemischen chemisch reiner Stoffe als auch an technischen Schmiermitteln bestätigen (Abb. 2 und 3), durch eine Veränderung der Schmiermitteleigenschaften nicht gleichsinnig, sondern gegenläufig beeinflußt.

Die Abhängigkeit des Verschleißes nach Menge und Korngröße erklärt nun auch die Entstehung der schmiermitteltypischen Oberflächenprofile der reibenden Grenzflächen. Es findet beim Verschleiß eine stationäre Selbstreproduktion eines bestimmten Rauhigkeitsprofils statt. So verschieden die Bruchvorgänge und die Größe der Splitter im einzelnen auch sein mögen, im statistischen Mittel entstehen unter gleichen Schmierungs- und Arbeitsbedingungen stets die gleichen mittleren Korngrößen und das gleiche mittlere Oberflächenprofil. Das tatsächliche Aussehen der Profilkurven ist dabei teilweise davon bestimmt, das bei der Lostrennung der Abriebteile selbst Energie frei wird, die entweder chemisch gebunden werden kann oder aber als freie Wärme an die Umgebung abgegeben wird und in der Grenzfläche selbst ein lokales Überschmelzen hervorruft.[21]) Ist die spezifische Oberfläche aber einmal erreicht, dann bieten die immer neu sich bildenden Oberflächenprofile stets eine ziemlich konstante tatsächliche Berührungsfläche, was im Sinne unserer Annahme, daß die Reibungskraft der tragenden Berührungsfläche proportional sei, sowohl den reproduzierbar zu messenden mittleren Reibungsbeiwert eines Reibungsaggregats als auch kurz dauernde Schwankungen um diesen Wert zu erklären vermag.

Diese Gesamtvorstellung vom Verschleißvorgang ermöglicht es nun auch, die Einzelheiten des Zusammenhang zwischen Verschleiß und Reibung, wie ihn Mailänder-Dies gemessen haben, (Abb. 1) zu verstehen. Bei kleinen Lasten tritt vorwiegend elastische Verformung auf; nur ein kleiner Teil der Rauhigkeiten ist plastisch und über die Fließgrenze hinaus beansprucht und der Verschleiß demgemäß gering. Mit wachsender Belastung nimmt die plastische Verformung zu und verursacht den Abfall des Reibungsbeiwertes, während der Verschleiß umgekehrt nun stark ansteigt. Er erreicht seinen Höhepunkt im Minimum des Reibungsbeiwertes, um dann, offenbar infolge nachweislich eingetretener chemischer Oberflächenveränderung (vgl. S. 28) wieder zu sinken. Während nun aber der Reibungsbeiwert konstant wird, — dh. $R = kP$ da $f \sim P$, — steigt der Verschleiß in diesem Gebiet $\mu = \text{const.}$ trotzdem an, da die gesamte verformte und spannungsbeanspruchte Fläche proportional der Last P wächst. Diese Kurve repräsentiert zugleich den typischen Verlauf des Verschleißes bei einer fallenden Reibungscharakteristik.

Ganz allgemein gesprochen betrachten wir den Verschleiß also als eine lokale Werkstoffbeanspruchung über die Festigkeitsgrenze hinaus, die über eine plastische Verformung direkt oder indirekt zu Rißbildung und unter entscheidender Mitwirkung der Grenzflächenkräfte des Schmiermittels zur Abtrennung von Werkstoffsplittern führt. Je nach den Materialeigenschaften der beteiligten Stoffe kann dieser Kernvorgang natürlich seine Abwandlungen erfahren. Bei erheblichen Härteunterschieden der beiden Gleitflächen wird daraus ein einseitiger, dem Schneideprozeß ähnlicher Vorgang: während der weichere Werkstoff schnell plastisch fließt, wird der härtere nur wenig verformt und seine Rauhigkeiten ziehen laufend Furchen in das weichere Material.[22]) Die Wirkung von Fremdkörpern wird, sofern sie härter als das Grenzflächenmaterial sind, grundsätzlich eine ähnliche sein: die Fremdkörper wirken sozusagen als Mikrowerkzeuge, die um so störender sind, je weniger sie selbst plastisch verformt und zerrieben werden.

Der Einfluß des Schmiermittels auf den Verschleiß beruht nach dieser Auffassung vor allem in seiner Spaltwirkung. Daß die mechanische Zerstörung der Oberfläche durch hydrodynamische Folgeerscheinungen, insbesondere durch die Kavitation bei bestimmten technischen Anordnungen erheblich verstärkt wird, ist selbstverständlich; aber diese Hohlsogwirkungen sind nicht die allgemeinste, sondern bereits eine spezielle Wirkung des Schmiermittels auf den Verschleiß.

Man hat es, wenn es sich um die Oberflächenbearbeitung einer Werkstoffläche handelt, damit weitgehend in der Hand, den Prozeß durch die Wahl der Arbeitsbedingungen und vor allem der

Schmierflüssigkeit zu steuern. Auf die praktische Bedeutung dieser Erkenntnis für alle Schleifvorgänge hat v. Engelhardt[5]) bereits hingewiesen. Es ist natürlich ebenso möglich, die Korngröße des Schleifgutes zu beeinflussen und durch besondere Wahl der Schmierflüssigkeit ziemlich glatte Oberflächen herzustellen. Das eigentliche Polieren, d. h. die Herstellung von Oberflächen größter Glätte ist aber, wie noch einmal hervorgehoben sein mag, ein grundsätzlich anderer Typus der Oberflächenbearbeitung, nämlich die Einebnung des Oberflächenprofils durch kerbwirkungsfreie Verformungsvorgänge, die, wenn überhaupt, in sehr viel geringerem Maße von grenzflächenaktiven Flüssigkeiten beeinflußt werden.

Eine vom „geschmierten Verschleiß" ebenfalls verschiedene Erscheinung tritt dann auf, wenn die Schmierschicht infolge chemischer oder technischer Vorgänge oder bei ungenügender Schmiermittelzufuhr zerstört wird und ein unmittelbarer Kontakt der gleitenden Grenzflächen in größerem Umfang einsetzt. Dann findet ein Kaltverschweißen mit Materialübertragung und schließlich das sogenannte Fressen des Lagers statt. Die nähere Erörterung dieser Erscheinung liegt außerhalb der hier anzustellenden Betrachtung. Es mag aber als Bestätigung der grundsätzlichen Verschiedenheit dieses Vorganges von dem oben geschilderten allgemeinen Verschleiß darauf hingewiesen werden, daß, wie Untersuchungen an technischen Verschleißgeräten ergeben haben,[23]) die Freßgefahr um so geringer wird, je größer die laufende Materialabtragung durch Verschleiß ist.

Es ist schließlich noch die Frage zu stellen, welchen Einfluß die Reibungsgeschwindigkeit auf die Größe des Verschleißes haben muß. Wir haben bei der energetischen Behandlung der Verformung schon darauf hingewiesen, daß es sehr schwer ist, hierbei zwei sich überlagende Einflüsse, die Wirkung der Relaxationszeit auf den Verformungsablauf und die Wärmestauchung in der Grenzfläche, auseinander zu halten. Die gleiche Problemstellung liegt übrigens auch bei der spanabhebenden Bearbeitung der Oberflächen vor.[24]) Die plastische in den Bruch übergehende Verformung sollte als zeitheischender Vorgang bei größeren Geschwindigkeiten anteilmäßig kleiner werden, aber die Trägheit der Wärmeleitung muß in diesem Falle höhere örtliche Temperaturspitzen hervorrufen. Als Ergebnis beider Einflüsse sollte man höhere Spannungen bei geringerer Tiefe der verformten Schicht und demnach bei wachsender Geschwindigkeit einen mengenmäßig wenig anwachsenden feinkörnigeren Verschleiß erwarten. Dies scheint dem allgemeinen experimentellen Befund zu widersprechen, wonach Geschwindigkeitserhöhung Verschleißsenkung bedeutet. Allein es muß dabei sehr wohl darauf geachtet werden, in welchem Verformungsbereich man sich bei seinen Messungen befindet. Schlüssige Vergleiche sind eigentlich nur im Bereich der ausgesprochen plastischen Verformung mit $\mu = \text{const.}$ möglich. Und es erscheint uns in dieser Beziehung wesentlich, daß Mailänder-Dies zwar bei niederen Lasten eine Abnahme des Verschleißes mit wachsender Geschwindigkeit finden, im Bereich des konstanten Reibungswertes aber der Verschleiß umso höher liegt, je größer die Geschwindigkeit ist. Ist das Reibungsaggregat so konstruiert, daß erhebliche Kavitationserscheinungen auftreten, so werden größere Geschwindigkeiten ebenfalls verschleißfördernd wirken.

Wenn das, was über den Verschleiß-Mechanismus ausgeführt wurde, auch in manchen Punkten noch eingehender experimenteller Erforschungen und Ergänzungen bedarf, die freilich nur teilweise durch die Reibungsforschung selbst zu geben sind, so lassen sich doch aus dem Gesagten zwei wichtige Folgerungen für die technische Praxis ableiten, nämlich:

Erstens: Wenn ein Schmiermittel infolge starker Grenzflächenaffinität kleine Reibungsbeiwerte zeigt, so ergibt sich gleichzeitig ein großer Verschleiß; In Schmiermittelgemischen im besonderen wirken reibungsvermindernde Zusätze verschleißerhöhend; der neuerdings bevorzugte Gebrauch grenzflächenaktiver Zusätze zum Schmieröl, die die Reibung erniedrigen, wirken auf den Verschleiß grundsätzlich gegenläufig. Es bleibt als Aufgabe der Schmiermittelforschung, durch eingehende Untersuchung verschiedenartig zusammengesetzter Schmiermittel optimale Arbeitsbedingungen zu finden.

Zweitens: Die Oberflächenbearbeitung ist bei der Grenzschichtreibung von relativ geringer Bedeutung. Möglichst glatt bearbeitete Oberflächen begünstigen die Aufrechterhaltung der hydrodynamischen Schmierwirkung bis zu sehr engen Spalten. Ist aber die Grenzschichtreibung einmal eingetreten, so wird die Oberflächenbearbeitung sekundär, da sich durch stationäre Selbstreproduktion eine schmiermitteltypische Profilkurve einstellt. Eine meist besonders störende Anfangsabnutzung läßt sich allerdings vielleicht dadurch einschränken, daß die Werkstoffoberflächen durch Einschleifen mit dem vorgesehenen Betriebsschmiermittel dem schmiermitteltypischen Oberflächenprofil möglichst nahe gebracht werden.

Diese Hinweise auf die Möglichkeit auch einer praktischen Nutzbarmachung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung müssen hier genügen. Es hieße den Sinn der Darlegungen verkennen, wenn am Schlusse neue Rezepte für die Schmierölherstellung erwartet werden sollten. Denn die wichtigste Schlußfolgerung aus allen Betrachtungen ist doch die, daß eine generalisierende Betrachtung der Reibungerscheinungen nicht möglich ist, sondern daß eine Fülle verschiedenartiger Einzeleinflüsse hier zusammenwirken, deren Gewicht ganz verschieden ist, je nach der Art der Reibungsstelle, ihrer Konstruktion, ihren Zustandsgrößen und den Eigenschaften der benutzten Werkstoffe. Dies macht in der Technik die genaue Berücksichtigung der spezifischen Art eines Rei-

bungsaggregates notwendig, — eine Erkenntnis, der die Praxis in der Schaffung vielfältiger Sonderöle seit einiger Zeit ohnehin nachkommt. Als wesentliches Ordnungskriterium bei der Grenzschichtreibung sollte allerdings stärker als bisher beachtet werden, ob das primäre Ziel der Schmierung eine Reibungsverminderung oder eine Verschleißverhütung ist.

Bedeutsamer aber als solche Schlußfolgerungen erscheinen uns indessen die Fragen an die Wissenschaft, die unsere Betrachtungen offen lassen, — Fragen, die an technischen Reibungs- und Verschleißapparaturen nicht geklärt werden können, für die aber spezielle Untersuchungsmethoden, wie die Messung der kritischen Spannung der Wegschiebung, die Untersuchung des Gleiteffektes bei der Haftreibung, des Spalteffektes und des Ritzvorganges bei Anwesenheit von Schmiermitteln bessere Aussichten auf fortschreitende Klärung bieten. Daneben aber bleiben umfangreiche Fragenkomplexe molekularphysikalischer Art (Benetzungszahlen an Grenzflächen, Ordnungswirkung der Adsorptionskräfte, Scherfestigkeit und zwischenmolekulare Kräfte) und schließlich als großes fast völlig unerforschtes Gebiet das Festigkeitsproblem in Mikrodimensionen, der Verformungsvorgang in kleinsten Oberflächenteilen von entscheidender Bedeutung für eine vertiefte Erfassung des Reibungsvorganges. Ob alle diese Forschungen jedoch eine mathematisch-gesetzmäßige Erfassung der Grenzschichtreibung, wie sie die hydrodynamische Theorie für die innere Reibung gibt, werden bieten können, bleibt mehr als fraglich. So erhebt sich am Ende als grundsätzliches Problem erneut die Frage, wo die Grenzen einer exakt-quantitativen Behandlung eines Wirklichkeitsvorganges wie die Grenzschichtreibung liegen. Ist nicht vielleicht die Bescheidung auf die qualitativwertende, auf eine morphologische Betrachtung innerer Zwang und zugleich Gewinn?

Schrifttum

[1]) R. Poppinga, Verschleiß und Reibung (Berlin 1942), S. 77 weist z. B. darauf hin, daß die Schmierfähigkeit von Hochdruckschmiermitteln vielfach auf Kosten der Verschleißbeständigkeit geht.

[2]) Vgl. Mailänder-Dies, Beitrag zur Erforschung der Vorgänge beim Verschleiß, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte **5**, 212 (1942).

[3]) Kluge, Schmierung als Grenzflächenvorgang. Berichte der PTR., Nr. 6120 (1944).

[4]) Vgl. Teil II, Kolloid-Z. **111**, 145 (1948). Die hier gebrachten Kurven in Abb. 2 sind einer Untersuchung über den Mechanismus der Graphitschmierung entnommen und geben für diese Frage trotz ihrer Unvollständigkeit bereits bemerkenswerte Aufschlüsse. Der ursprünglich andere Zweck der Messungen erklärt, daß die Konzentrationen von Hydrokollag bei den Reibungs- und Abriebmessungen verschieden sind. Die vorhandene Phasenverschiebung der Maxima und Minima ist vielleicht aus einer Konzentrationsverschiedenheit zu erklären. Eine Wiederholung der Messungen bei genau gleichen Konzentrationen war leider nicht mehr möglich.

[5]) W. v. Engelhardt, Schleiffestigkeit und Grenzflächenenergie, Naturw. **33**, 195 (1946).

[6]) Vgl. z. B. Morghen, Beitrag zur außerhydrodynamischen Schmierung, Dt. Luftfahrtforschung, Untersuchungen und Mitteilungen Nr. 1364.

[7]) Über Versuche mit besonders glatt gearbeiteten Grenzflächen s. Poppinga S. 36/37.

[8]) z. B. Poppinga, S. 18 u. S. 96; Mailänder-Dies, S. 218; auch Bowden u. Tabor, Nature 150 und H. Lüpfert, Die Notlaufeigenschaften der Gleitmetalle in Maschinen der Feinmechanik, VDI-Forschungsheft **1942**, 417, 6.

Im Gegensatz dazu betont G. Schmaltz, S. 203, daß eine Abnutzung bereits zustande kommt, wenn die Oberflächenrauhigkeiten noch durch adsorbierte Schichten getrennt sind, während Holm I, S. 182, das Auftreten des Schlackern (Stick-slipp) mit Bowden und Mitarbeitern als Kriterium für Metall-Kontakt ansieht.

[9]) Daß der Stromdurchgang durch Schmierspalte (Poppinga, S. 84ff) ein Beweis metallischen Kontaktes sei, hat Holm durch den Hinweis auf den möglichen „Tunneleffekt" bereits in Frage gestellt.

[10]) Zur Tragfähigkeit vgl. vor allem die Arbeiten von Heidebroek (bei Poppinga, S. 74) und E. Heidebroek, Ölprüfringversuche, Die Technik **2**, 529—536 (1947), insbesondere S. 532, ferner Bericht von E. Heidebroek, Der Begriff Schmierfähigkeit als Tragfähigkeit, 1944.

[11]) R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte (Berlin 1941), und ders., Beitrag zur Kenntnis der Reibung, Wiss. Veröffentlichungen a. d. Siemenswerken **20** (1941).

[12]) Zum Verschleiß als Glättungsvorgang vgl. außer den im folgenden Text erwähnten Schmaltz, Techn. Oberflächenkunde (Berlin 1936), S. 215ff und Mailänder-Dies, S. 218 und 237 etwa Poppinga (in Anlehnung an Schmaltz) S. 2 u. S. 44f und H. Lüpfert a. a. O. Anm. 8, S. 5/6.

[13]) Schmaltz, S. 5/6.

[14]) vgl. W. Späth, Physik der Härte und Weiche (Berlin 1940).

[15]) vgl. Schmaltz, S. 129ff.

[16]) Schmaltz, S. 239 und W. Späth, a. a. O. Anm. 14, S. 231/232.

[17]) Vgl. dazu die theoretische Berechnung von E. Madelung zu den Ritzversuchen von Smekal und Klemm, Die Naturwiss. **30**, 223 (1942). — Bei technischen Messungen von Mailänder-Dies wurden Oberflächentemperaturen von 200° und noch höhere Spitzen gemessen.

[18]) Kolloid-Z. **111**, 145 (1948).

[19]) W. v. Engelhardt, a. a. O. Anm. 5.

[20]) Kolloid-Z. **111**, 145 (1948).

[21]) Es muß zunächst offen bleiben, wie weit eine Systematik der abgenutzten Oberflächen nach ihrem optischen Aussehen möglich ist. Soviel allerdings kann gesagt werden, daß kennzeichnende Merkmale verschiedener Art vorhanden sind: Flächen mit auffallend blanken — offenbar oxydierten — Flecken; Flächen mit zahllosen parallel laufenden Furchen; Flächen mit unregelmäßigen, wie flüssig zusammengelaufenen Rauhigkeiten; Flächen mit „Sprungspuren", einseitig auflaufenden, sich verdickenden und plötzlich abbrechenden Spuren (typische Abb. bei Schmaltz Abb. 156/3) usw. Eine planmäßige Ordnung der Mannigfaltigkeit vermag vielleicht zu klären, wie weit die Oberflächen noch nach der Trennung des Abriebs verändert werden. — Es sei schließlich noch die Bemerkung angefügt, daß unsere Vorstellung vom Verschleißvorgang zwanglos die Angliederung der physikalisch-chemischen Seite der Erscheinung gestattet. Die lokale Änderung des Materials, die ganz andere Reaktionsbedingungen schafft, hängt ab von den mechanischen Bedingungen des Reibungsvorganges. So ist es verständlich, daß u. U. chemische Reaktionen erst von bestimmten Drucken oder Geschwindigkeiten an eintreten, bei denen örtlich günstige Reaktionstemperaturen erreicht werden.

[22]) Eine weitere Spezialform des Verschleißvorganges ist die „Schlittschuhreibung", wo der eine Grenzkörper unter örtlich hohen Drucken zum Schmelzen gelangt und nun im flüssigen Zustand die Funktion eines Schmiermittels ausübt.

[23]) Halder, Beobachtungen bei Verschleiß und Reibungsversuchen, Berichte des Technischen Prüfstandes Oppau Nr. **574** (1944).

[24]) Schmaltz, S. 144.

Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen(III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld

Von Friedrich Wagenknecht (Heidelberg))*

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 11. August 1948)

Inhalts-Übersicht

I. Teil

1. Die Herstellung der Präparate
   - A. Laboratoriumspräparate
   - B. Mineralische Entwässerungsprodukte
   - C. Industrieprodukte
   - D. Einige andere ferromagnetische Eisenoxydpräparate
   - E. Isolierung von verschieden gekennzeichneten Fraktionen aus einigen der hergestellten γ-Fe_2O_3-Präparate.
2. Die Stoffwerte der Präparate bei Hochfrequenz

II. Teil

1. Die Herstellungseinflüsse
2. Der Oxydationsmechanismus, die Kristallstruktur, die ungewöhnlichen Magnetismuswerte und über den Umwandlungspunkt von γ-Fe_2O_3
3. Die Dichte und die Teilchengröße
4. Die Herstellung der Meßkörper und die Raumerfüllung derselben
5. Die Stoffwerte im Einzelnen und der Frequenzgang
6. Die Reproduzierbarkeit und die Streuung der Stoffwerte

Verwendete Abkürzungen

B	Induktion
D	„Deha" (Preßmittel)
G	Gauß
H	magnetische Feldstärke
rH	Redoxpotential
I	Magnetisierung
L	Loschmidtsche Zahl
Oe	Oersted
P	Paraffin
R. T.	Raumtemperatur
S	Siemens
c	Lichtgeschwindigkeit
i. M.	im Mittel
plv.	pulverisiert
pur.	purum,
puriss.	purissimum,
t	Tonne
$\mathrm{tg}\,\delta_\varepsilon$	dielektrischer Verlustfaktor (Verlustzahl)
$\mathrm{tg}\,\delta_\mu$	magnetischer Verlustfaktor (Verlustzahl)
°C	Temperaturgrade in Celsius-Einheiten
%	Gewichtsprozente
δ	Verlustwinkel
ε_R	Dielektrizitätskonstante (Realwert)
ε_W	Dielektrizitätskonstante des Wirkstoffes (γ-Fe_2O_3)
ε_F	Dielektrizitätskonstante des Füllstoffes

*) Die Arbeit, über welche hier berichtet wird, wurde in den Jahren 1943—45 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Gustav F. Hüttig in dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag ausgeführt. Die magnetischen und elektrischen Messungen der ferromagnetischen Präparate bei Hochfrequenz sind größtenteils am Institut für Allgemeine und Theoretische Elektrotechnik der Deutschen Technischen Hochschule Prag von Herrn Professor Dr. Ing. habil. E. Flegler und Mitarbeitern durchgeführt worden. Über diese Ergebnisse vergleiche auch G. F. Hüttigs Beitrag zum FIAT-Review of German Science, Inorganic Chemistry, Band VI, 1949, z. Zt. im Druck. Durch die Nachkriegsereignisse ist ein Großteil der Versuchsprotokolle verloren gegangen, so daß nur über einen kleinen Teil der Arbeiten, die sich mit ferromagnetischen Halbleitern befaßten, befaßten, berichtet werden kann. Eine kurze Notiz über γ-Fe_2O_3 bei Hochfrequenz wurde in Naturwiss. **36**, Nr. 2 (1949) veröffentlicht.

ϑ Raumanteil (bei log. Misch. Regel)
$\varkappa$ Leitfähigkeit (spez.) elektrische
K Volums-Suszeptibilität
$\mu_=$ magnetische Permeabilität bei Gleichstrom (statisch)
μ_{NF} magnetische Permeabilität bei Niederfrequenz
μ_{HF} magnetische Permeabilität bei Hochfrequenz $= \mu_R$ oder $\hat{\mu}$
μ_A magnetische Anfangs-Permeabilität
$\hat{\mu}$ magnetische Permeabilität (Komplex)
ρ spezifischer elektr. Widerstand
P_W Raumerfüllung des (magnetischen) Wirkstoffes
P_F Raumerfüllung des (unmagnet.) Füllstoffes
P_L Raumerfüllung der Luft (in den Meßkörpern)
χ Massensuszeptibilität $= \frac{K}{\text{Dichte}}$

Im nachfolgenden wird über die elektrischen, magnetischen und einige andere Eigenschaften berichtet, welche an γ-Eisen (III)-oxyd-Präparaten verschiedener Herstellung und Vorgeschichte beobachtet wurden.

Das γ-Fe_2O_3 ist zum Unterschied von α-Fe_2O_3 ferromagnetisch und besitzt reguläre Spinellstruktur. Es wurde schon im Jahre 1859 von Robbins[1]) und später von Malaguti[2]) durch Oxydation von Eisen(II,III)-oxyd hergestellt.

γ-Fe_2O_3 ist bei allen Temperaturen instabil, und beim Erhitzen klappt sein Kristallgitter unter Wärmeabgabe irreversibel in die gewöhnliche, paramagnetische Modifikation des Eisenoxyds mit hexagonaler Struktur um (α-Fe_2O_3).

Das ferromagnetische γ-Eisen(III)-oxyd ist in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Veranlassung hierzu gab einmal seine Kristallstruktur[3]), die sowohl vom Standpunkt der ferromagnetischen Erscheinung als auch der Bildung aus Fe_3O_4 von großem theoretischen Interesse ist, zum anderen seine besondere katalytische und biokatalytische Wirksamkeit[4]).

In dieser Mitteilung wird über das interessante Phänomen am γ-Fe_2O_3 berichtet, wonach der Ferromagnetismus dieser Verbindung im hochfrequenten Wechselfeld erhalten bleibt. Diese beachtliche Erscheinung ist zweifelsohne an die Halbleitereigenschaften des γ-Eisen(III)-oxyds gebunden, welche sich vor allem durch die sehr geringe makroskopische Elektronenleitfähigkeit manifestieren[5]).

Aus früheren Untersuchungen[6]) [7]) ist bekannt, daß die ferromagnetischen Eigenschaften der Aktivität in bestimmten Zustandsphasen symbat verlaufen. In der vorliegenden Mitteilung wird gezeigt, wie durch Variation der Herstellungsmethoden und der Ausgangsmaterialien Präparate von γ-Eisen-(III)-oxyd erhalten wurden, deren hauptsächlich physikalischen Eigenschaften sich hinsichtlich ihrer Aktivität in weiten Grenzen bewegen und durch die Beträge der Realwerte der Dielektrizitätskonstanten ε_R und der magnetischen Permeabilität μ_R sowie durch die dielektrischen und magnetischen Verluste (als auch durch die spez. elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$) charakterisiert werden.

Es ist schwierig, Präparate mit der gleichen Aktivität zu reproduzieren. Der verkleinernde Einfluß von Chlorionen und der oft vergrößernde Einfluß von Fremdkationen auf die magnetische Permeabilität ist offensichtlich. Hier können sich noch interessante Perspektiven eröffnen. Diese subtilen Einflüsse durch Fremdionen in homöopathischen Dosen sowie durch geringe Abänderung der Verfahrensweise rechtfertigen jedenfalls die angewandten Herstellungsvariationen.

Die aufgeführten Eisenoxyde sind fast durchweg aus Magnetit durch Oxydation entstanden. Für die Magnetit-Darstellung wurde hauptsächlich die Methode nach Haber und

---

[1]) Robbins, J., Chem. News **1**, 11 (1859); Compt. rend. **56**, 386 (1863).

[2]) Malaguti, F., Ann. Chim. Phys. [5] **69**, (1863); Compt. rend. **55**, 350, 714 (1863). Weiters wurde über das ferromagnetische γFe_2O_3 in älterer Zeit publiziert von Liversidge, Trans. Aust. Assoc. Hobart Meeting 1892; Hilpert, S., Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2254 (1909); in letzterer Arbeit werden Angaben über den Zusammenhang zwischen Ferromagnetismus und chemischer Konstitution gemacht.

[3]) Hägg, G., Z. Kristallogr. (A) **91**, 114 (1935); Z. phys. Chem. (B) **29**, 95 (1935); Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. (A) **91**, 65 (1935); J. chem. Physics **3**, 592 (1935); Kordes, E., Z. Kristallogr. (A) **91**, 193 (1935); Verwey, E. J. W. und de Boer, J. H., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 531 (1936).

[4]) Glemser, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 158 (1938); Baudisch, O. und Welo, L. A., Chem. Ztg. **49**, 661 (1925); Baudisch, O., Z. Biochem. **245**, 265 (1932); Zum Unterschied von α-Fe_2O_3 absorbiert γ-Fe_2O_3 in geringen Mengen Luftsauerstoff und zeigt je nach der Darstellung stärkere oder schwächere Benzidinreaktion (Peroxydase-Reaktion); Z. Biochem. **258**, 69 (1933).

[5]) Unter makroskopischer Elektronenleitfähigkeit soll die Elektronenleitfähigkeit der Meßkörper verstanden werden. Sachse, H., Z. Physik **70**, 539 (1931).

[6]) Hüttig G. F. und Garside, H., Z. anorg allg. Chem. **179**, 49 (1929).

[7]) Hüttig, G. F. und Strotzer, E., Z. anorg. allg. Chem. **226**, 108 (1936).

Kaufmann[8]) auf dreizehn verschiedene Arten modifiziert. Diese hydratischen Magnetite ergaben bei der ebenfalls auf verschiedene Weisen verifizierten Oxydation feindisperse bis kryptokristalline, aktive, ferromagnetische Eisen(III)-oxyde mit regulärer Kristallstruktur vom Spinelltyp, welche im hochfrequenten Wechselfeld maximale Permeabilitätswerte zeigen. Die aus Magnetit nach den bekannten Methoden nach Lefort[9]) und nach Baudisch und Welo[10]) erhältlichen Oxyde sowie das ebenfalls ferromagnetische δ-Fe_2O_3[11]) ergaben viel kleinere Permeabilitätswerte im Hochfrequenzfeld. Durch Reduktion des hexagonal-rhomboedrisch kristallisierenden α-Fe_2O_3 hergestellter Magnetit ergibt bei Wiederaufoxydation wieder das α-Fe_2O_3[12]).

Alle γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate werden von einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten in kaum unterscheidbarer Weise angezogen.

I. Teil, 1. Herstellung der Präparate

A. Laboratoriumspräparate

a) Präparat W 60

Der Magnetit wurde wie folgt hergestellt: 105 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ wurden in 3000 cm^3 dest. Wasser bei R. T. gelöst und mit einem elektrisch betriebenen Glasrührer gerührt. Der Rührer blieb während der ganzen Herstellungsdauer in Betrieb. Es wurden 120 cm^3 20%iges wäßriges Ammoniak zugesetzt und zum Sieden erhitzt. In das siedende Reaktionsgemisch wurde tropfenweise eine Auflösung von 10,02 g NH_4NO_3 in 10 cm^3 dest. Wasser eingetragen und das Ganze eine Viertelstunde im Kochen erhalten. Der sich zu Boden setzende feinpulverige schwarze Magnetit wurde durch Dekantieren mit heißem dest. Wasser gewaschen und abgenutscht, am Wasserbad getrocknet und mit dem Pistill zerrieben.

Die Oxydation des so gewonnenen Magnetits geschah folgendermaßen: Die ganze Magnetitportion wurde im elektrischen Trockenschrank bei 120° innerhalb einer Stunde in rotbraunes stark magnetisches Eisenoxyd überführt.

Die Analyse ergab: Fe_2O_3 97,85%
FeO 1,05%
äquiv. 3,22% Fe_3O_4
SO_3 0,70%
H_2O 0,22%

Das Eisenoxydpulver wurde in eine Normalbenzin-(K. P. 80° C, Kahlbaum) Paraffinlösung (weißes Paraffin, F. P. 50° C, Stoffwert im Hochfrequenzfeld vgl. unten) eingerührt und das Benzin am Wasserbad abgedampft. Das resultierende bröckelige Produkt wurde in eine Stahlpreßform gefüllt und mit einer Handspindelpresse (Hebelarm 15 cm, Ganghöhe des Gewindes der Spindel 0,50 cm vgl. Die Herstellung der Meßkörper im II. Teil) geprägt. Der erzielte Druck betrug im Mittel 0,37 $t \cdot cm^{-2}$.

Stoffwerte vgl. Tab. 5.

b) Präparat W 61

Der Magnetit wurde wie folgt hergestellt: 420 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (kryst. pur. Merck) wurden in 4400 cm^3 dest. Wasser bei R. T. unter Rühren gelöst und nach Zugabe von 485 cm^3 20proz. wäßrigem Ammoniak gekocht. In das siedende Reaktionsgemisch wurde eine konzentrierte wässerige Lösung, welche 40,4 g Ammonitrat enthielt, langsam eingetropft und das Ganze eine Viertelstunde gekocht. Der gebildete schwarze Magnetit wurde absitzen gelassen und durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem dest. Wasser gewaschen, abgenutscht, am Wasserbad getrocknet und mit dem Pistill zerrieben. Magnetit-Ausbeute etwa 85% der Theorie.

Der Magnetit wurde im Trockenschrank einer Temperatur von etwa 170° in einer gläsernen Kristallisierschale in etwa 4 cm hoher Schüttung 1½ Stunden ausgesetzt und dadurch zu ferromagnetischem Eisenoxyd oxydiert. Nach dieser Zeit wurde die Schale mit dem Präparat aus dem Trockenschrank genommen und kühlte bei R. T. ab.

Die Meßkörper wurden ebenso, größtenteils mit Paraffin, hergestellt wie bei Präp. W 60 beschrieben.

Die Analyse ergab: Fe_2O_3 97,10%
FeO 0,81%
äquiv. Fe_3O_4 2,61%
SO_3 0,70%
H_2O 0,94%

Die pyknometr. Vakuumdichte wurde zu 4,717 g $\cdot cm^{-3}$ gefunden, die Bestimmung der Teilchengröße mit einem Metallmikroskop ergab $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ cm.

c) Präparate WH 1, WH 2, WH 3[13]), W 80, W 81

Herstellung des Magnetits für diese fünf Präparate analog wie bei W 61.

WH 1 Oxydation: 2 Stunden bei 200° in Luftatmosphäre.

WH 2 Oxydation: bei 200° während 2 Stunden Sauerstoff darüber geleitet.

WH 3 Das Präparat WH 1 wurde 24 Stunden in Luftatmosphäre bei 180° gealtert.

Die Farbe von WH 2 wich gegenüber WH 1 und WH 3 ab, ersteres war ziegelrot, letztere deutlich dunkler rot.

Die Fe^{2+}-Gehalte sind auffallend niedrig und wurden bei allen drei Präparaten zu 0,18% FeO äquiv. 0,58% Fe_3O_4 gefunden. Der SO_3-Gehalt lag bei 0,70%.

---

[8]) Haber, F. und Kaufmann, A., Z. Elektrochem. **7**, 733 (1900/1901); vgl. auch bei Hüttig, G. F. und Möldner, H., Z. anorg. allg. Chem. **196**, 177 (1930), sowie Fricke, R. und Hüttig, G. F., Hdb. Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1936).

[9]) Lefort, J., Compt. rend. **69**, 179 (1869).

[10]) Baudisch, O. und Welo, L. A., Naturwiss. **14**, 1007 (1926).

[11]) Glemser, O. und Gwinner, E., Z. anorg. allg. Chem. **240**, 161 (1939).

[12]) Dieser Befund stammt von Hermann, E., vgl. Hüttig, G. F., das Erinnerungsvermögen der festen Materie und seine Einordnung in die Lehre von den aktiven Zuständen, 15. Heft der Abh. Dtsch. Akad. Wiss. (Prag. 1944). Siehe auch Hilpert, R. S. und Schacht, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1437 (1937) „latente Allotropie" bei Eisenoxyden.

[13]) Diese drei Präparate wurden gemeinsam mit Herrmann, E. hergestellt.

W 80 Der Magnetit wurde während 2 Stunden bei 200° oxydiert. In den Trockenschrank wurde Stickstoff eingeleitet, so daß die Atmosphäre etwa 5 Vol. % Sauerstoff enthielt. Die Oxydation wurde hier also mit „verdünnter Luft" durchgeführt. Das Präparat enthielt 0,71% FeO äquival. 2,28% Fe_3O_4.

W 81 Der Magnetit wurde während 8 Stunden bei 160° in Luftatmosphäre belassen. Die FeO-Bestimmung ergab hier 4,00%, welcher Wert einem Gehalt von 12,88% Fe_3O_4 entspricht. Die pyknometr. Vakuumdichte wurde zu 4,732 g·cm^{-3} bei 20° C gefunden.

Die Meßkörper wurden unter Verwendung von 10% Paraffin wie oben hergestellt. Von WH 1, WH 2 und WH 3 wurden auch Meßkörper mit einer hydraulischen Ölpresse mit 7,0 t cm^{-2} gepreßt, ebenfalls unter Zusatz von 10% Paraffin.

d) **Magnetit I** (Original Haber und Kaufmann l. c.) und das daraus hergestellte **Präparat W 87**

420 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (kryst. plv. pur. Merck) wurden in 4400 cm³ dest. Wasser bei R. T. unter Rühren gelöst, 485 cm³ 20proz. wäßriges Ammoniak zugesetzt und dann nahe zum Sieden erhitzt.[14]) Nach Erreichung einer Temperatur von 95° wurde eine Lösung von 40,4 g Ammonnitrat und 75 cm³ dest. Wasser langsam eingetragen und nachdem das Reaktionsgemisch den Siedepunkt erreicht hatte, eine Viertelstunde gekocht. Der sich absetzende schwarze Magnetit wurde einmal mit heißem destilliertem Wasser dekantiert und dann noch fünfmal mit kaltem destilliertem Wasser, so daß im letzten Waschwasser keine Sulfationen mehr nachgewiesen werden konnten. Der Magnetit wurde sodann auf einem Büchnertrichter abgenutscht und in einer Porzellanschale im Wasserbad getrocknet. Der getrocknete Magnetit wurde leicht zerrieben und durch ein Sieb (100 Maschen pro cm²) getrieben.

W 87 20 g von dem getrockneten und gesiebten Magnetit I wurden in einer Glasschale zwei Stunden bei 180° oxydiert und im abgestellten Trockenschrank (über Nacht) auskühlen gelassen.

e) **Magnetit II und die daraus hergestellten Präparate W 86, W 125 u. W. 126**

420 g Eisen(II)-Sulfat (kryst. plv. pur. Merck) wurden in 4400 cm³ dest. Wasser unter Rühren bei R. T. gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 485 cm³ 20%igem Ammoniak entstand ein glasig-gallertiges weiß bis hellgrünes Eisen(II)-oxydhydrat. Danach wurde eine Lösung von 40,4 g Ammonnitrat in 75 cm³ dest. Wasser tropfenweise zugegeben und das Ganze eine Viertelstunde im Sieden gehalten. Der sich absetzende schwarze Magnetit wurde einmal heiß und viermal kalt mit dest. Wasser dekantiert, wodurch das Fe_3O_4 praktisch sulfatfrei war. Weiterbehandlung wie oben.

W 86 20 g von dem getrockneten und gesiebten Magnetit II wurden in einer Glasschale bei 180° während 2 Stunden mit Luft oxydiert und bei R. T. auskühlen gelassen[15]). Die Substanzmenge nahm in einer Viertelstunde R. T. an. (Nach 2 Stunden war in Luftatmosphäre bei etwa 200° das Gewicht immer konstant). FeO 0,92% äquivalent 3,00% Fe_3O_4.

W 125 Das Präparat W 86 (etwa 7 g) wurde 16 Stunden bei 160° gealtert und in Luft von R. T. abgeschreckt. Das Präparat mußte zweimal mit 7 t·cm^{-2} gepreßt werden, um einen brauchbaren Meßkörper zu erhalten.

W 126 Erhöhung des Oxydationspotentials durch Ozonisierung. Etwa 7 g von Präparat W 86 wurden in einer Porzellanschale in einen kleinen, mit Gas beheizten Trockenschrank gestellt, welcher auf 140° angeheizt war, und in welchen durch einen Tubus von oben kontinuierlich ozonhaltige Luft eingeleitet wurde. Der Ozonstrom war so einreguliert, daß 900 mg O_3 in der Stunde in den Trockenschrank gelangten. Nach der ersten Stunde war die Temperatur auf 180° gestiegen. Hierauf wurde die Gasheizung abgestellt und über Nacht auskühlen gelassen. Am folgenden Tage wurde der Trockenschrank auf eine Temp. von 160° gebracht und sodann wieder ein Ozonstrom obenerwähnter Konzentration eingeleitet. Letzterer wurde zwei Stunden angewandt, wobei die Temperatur auf 165° anstieg. Danach wurde das ozonisierte Produkt in Luft von R. T. abgeschreckt.

Wider Erwarten war der FeO-Gehalt von 0,92% auf 1,21% gestiegen (äquivalent 4,00% Fe_3O_4).

f) **Magnetite IIIa, IIIb, IIIc und die daraus hergestellten Präparate W 89, W 124, W 127 und W 128**

Magnetit IIIa: 27,8 g Eisen(II)-sulfat (kryst. pulv. pur. Merck) wurden unter Rühren bei R. T. in 280 cm³ dest. Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit trübte sich infolge Bildung von kolloidem Eisen-(III)-oxydhydrat (gelbbraun, mit Weißbandfilter nicht blank filtrierbar). Die Flüssigkeit wurde so lange im Sieden erhalten, bis das Eisen(III)-oxydhydrat zu koagulieren begann. Durch weiteres Kochen konnte naturgemäß der Gehalt an kolloid-gelöstem Eisen(III)-oxydhydrat nicht weiter vermehrt werden. Dieser Gleichgewichtszustand war nach 20 minutigem Kochen erreicht. Auf diese Weise entstand eine Eisen(II)-sulfatlösung, welche eine maximale Menge von kolloidgelöstem Eisen(III)-oxydhydrat enthielt. Sodann wurde mit 31 cm³ 20proz. Ammoniak gefällt und sofort mit 25 g Ammonnitrat (das ist das neunfache der Theorie) in 45cm³ dest. Wasser zu schwarzem Magnetit oxydiert, indem eine Viertelstunde im Sieden erhalten wurde. Durch viermaliges Dekantieren mit dest. Wasser wurde sulfatfrei gewaschen und wie üblich weiter behandelt.

Das Oxydationsprodukt, welches durch Belassen des wasserbadgetrockneten Magnetits IIIa bei 180° in 2 Stunden erhalten wurde, zeigte noch 3,27% FeO äquivalent 10,50% Fe_3O_4 und war rotbraun gefärbt. Infolge des hohen Magnetit-

---

[14]) Auf dem Reaktionsgemisch hatte sich eine dunkelrote, goldig schillernde Haut gebildet.

[15]) Diese Art des Abkühlens bei Raumtemperatur wird weiter unten immer mit „Abschrecken in Luft von R. T." zitiert. — Nach Versuchen von Hnevkovsky, O. ist die Art des Abkühlens (eines 200° heißen γ-Fe_2O_3) auf den Betrag der magnetischen Permeabilität von großem Einfluß (Temperaturhysteresis vgl. bei Sachse, H., l.c., Sachse, H. und Haase, R., Z. physik. Chem. (A) 148, 401 (1930)). Die Präparate zeigen in der Reihenfolge: im Trockenschrank, an Luft von R.T., in Wasser von R. T. und in flüssiger Luft abgekühlt bzw. abgeschreckt steigende Permeabilitätswerte, max. $\Delta\mu \sim 1{,}0$.

gehaltes wurden die Stoffwerte von diesem Präparat nicht gemessen (vgl. die Stoffwerte des Präparates W 81 mit 12,88% Fe_3O_4 in Tab. 5!), da infolge der hohen Elektronenleitfähigkeit des Magnetits ein großer Permeabilitätsabfall im Hochfrequenzfeld zu erwarten war.

Magnetit IIIb: Statt Ammonnitrat wurden 25 g Ammonpersulfat verwendet, sonst wie Magnetit IIIa. Das Ammonpersulfat ist ein so starkes Oxydationsmittel, daß der Magnetit IIIb nicht erhalten werden konnte.

W 89 Es entstand ein rotbrauner ferromagnetischer Niederschlag, welcher sich zum Unterschied von Magnetit schlecht absetzt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit dest. Wasser sulfatfrei gewaschen, abgenutscht, am Wasserbad getrocknet und leicht zerrieben. Das erhaltene Präparat war feinstpulverig [1,35% FeO]. Durch Oxydation während 2 Stunden bei 180° wurde die Farbe aufgehellt, es wurde hellrotbraun. Die FeO-Bestimmung ergab 0,72% äquivalent 2,32% Fe_3O_4. Das Präparat enthielt außerdem etwa 5,0% SO_3 und ca. 5% Wasser.

Magnetit IIIc: 420 g Eisen(II)-sulfat (kryst. plv. pur. Merck) wurden unter Rühren in 4400 cm³ dest. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und eine halbe Stunde gekocht. Die Eisen(II)-sulfatlösung zeigte infolge Bildung von kolloidem Eisen(III)-oxydhydrat die bekannte rotbraune Farbe (vgl. bei Magnetit IIIa). Hierauf wurde mit 485 cm³ 20proz. Ammoniak gefällt, das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 40,4 g Ammonnitrat in 75 cm³ dest. Wasser versetzt und eine Viertelstunde im Sieden gehalten. Der sich bildende schwarze Magnetit wurde viermal durch Dekantieren mit dest. Wasser sulfatfrei gewaschen. Weitere Präparierung wie oben.

W 124 Der Magnetit IIIc wurde 2 Stunden bei 180—210° oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt.

W 127 Präparat W 124 wurde 16 Stunden bei 160° gealtert und wieder in Luft von R. T. abgeschreckt.

W 128 Oxydation durch Ozonisierung. Ein anderer Teil von Magnetit IIIc wurde mit ozonhaltiger Luft behandelt, und zwar genau so wie bei Präparat W 126 (vgl. unter Magnetit II) beschrieben. Der FeO-Gehalt beträgt 1,09% äquivalent 3,51% Fe_3O_4.

g) Magnetit IV und das daraus hergestellte **Präparat W 88,**

84 g Eisen(II)-sulfat (kryst. plv. pur. Merck), wurden unter Rühren in 4400 cm³ dest. Wasser bei R. T. gelöst und mit 97 cm³ 20proz. Ammoniak Eisen(II)-oxydhydrat ausgefällt, hierauf zum Sieden erhitzt, danach langsam eine Lösung von 8,08 g Ammonnitrat in 15 cm³ dest. Wasser zugesetzt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten. Der sich gut absetzende Magnetit wurde 4mal mit dest. Wasser dekantiert, worauf im Waschwasser keine Sulfationen mehr nachweisbar waren. Sonst wurde der Magnetit IV, wie bei Magnetit I beschrieben, weiterbehandelt.

W 88 20 g von Magnetit IV wurden in einer Glasschale 2 Stunden bei 180° oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt.

h) Magnetit V und das daraus hergestellte **Präparat W 130,**

420 g Eisen(II)-sulfat (kryst. plv. pur. Merck), wurden unter Rühren in 4400 cm³ dest. Wasser bei R. T. gelöst und nach Zugabe von 435 cm³ Pyridin (pur. Merck) zum Sieden erhitzt. In das siedende Reaktionsgemisch wurden 51 Gramm 30proz. Wasserstoffperoxyd[16]) langsam eingetropft und eine halbe Stunde gekocht. Der sich bildende schwarze Niederschlag setzt sich schlecht ab und ist dispers. Schon nach einmaligem Dekantieren mit dest. Wasser wird die Sedimentation besser. Im Ganzen wurde 8mal ausgewaschen, womit der Magnetit sulfatfrei und geruchlos war. Weitere Behandlung wie oben.

W 130 Der Magnetit V wurde 2 Stunden bei 200° oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt. Äußerst feinpulvriges Präparat. Teilchengröße $\sim 6 \cdot 10^{-5}$ cm.

i) Magnetit VI und die daraus hergestellten **Präparate W 129 und W 134**

420 g Eisen(II)-sulfat (kryst. plv. pur. Merck) wurden in 3400 cm³ dest. Wasser unter Rühren bei R. T. gelöst, 1000 cm³ Eisen(III)-oxydhydratsol[17]) zugesetzt und mit 485 cm³ 20proz. Ammoniak bei R. T. gefällt. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 95° erhitzt, mit einer Lösung von 40,4 g Ammonnitrat und 75 cm³ dest. Wasser tropfenweise versetzt und unter Fortsetzung des Rührens eine Viertelstunde gekocht. Der sich absetzende Magnetit wurde 6mal mit dest. Wasser gewaschen, konnte jedoch nicht sulfatfrei erhalten werden. Weitere Behandlung wie oben.

W 129 Der Magnetit VI wurde auf einer Porzellanschale in etwa 2 cm hoher Schüttung während 2 Stunden bei 200° oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt.

W 134 Eine zweite Probe wurde wie W 129, aber unter Einleiten von Sauerstoff im Trockenschrank oxydiert.

j) Magnetit VII und die daraus hergestellten **Präparate W 131, W 132 und W 139**

420 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (tech. I, stark Fe^{3+}-haltig) wurden wie bei Magnetit I verarbeitet.

W 131 Der Magnetit VII wurde in einer Glasschale in etwa 2 cm hoher Schüttung während 2 Stunden bei 200° oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt.

Der FeO-Gehalt betrug 2,16% äquival. 6,96% Fe_3O_4.

W 132 Ein anderer Teil von Magnetit VII wurde wie W 131, aber unter Einleiten von Sauerstoff im Trockenschrank oxydiert.

W 139 Oxydation durch Ozonisierung. Ein Teil von W 131 wurde mit Ozon behandelt, wie bei Präparat W 126 (vgl. unter Magnetit II) beschrieben.

Der FeO-Gehalt war entgegen der Erwartung von 2,16% auf 2,32% gestiegen (äquival. 7,47% Fe_3O_4)!

k) Magnetit VIII und die daraus hergestellten **Präparate W 137, W 138 und W 151**

420 g Eisen(II)-sulfat (kryst. plv. pur. Merck)

---

[16]) Diese H_2O_2-Menge reicht nur zur Oxydation bis Fe_3O_4 aus; es wurde festgestellt, daß mit mehr H_2O_2 bis zu einem rotbraunen Niederschlag oxydiert werden kann, ähnlich wie mit Ammonpersulfat (vgl. bei Magnetit IIIb, Präparat W 89).

[17]) Herstellung des Eisen(III)-oxydhydratsols: 20 cm³ 1n $FeCl_3$ wurden in eine heiße Lösung von 900 cm³ dest. Wasser und 1 g weißer Gelatine gegeben, das Ganze aufgekocht, mit 5 cm³ konz. wässrigem Ammoniak plus 95 cm³ dest. Wasser versetzt und filtriert. Dunkelbraune, fluoreszierende Flüssigkeit.

wurden unter Rühren in 4400 cm³ dest. Wasser, welchem vor dem Lösen 50 cm³ konz. Schwefelsäure zugegeben worden waren, bei R. T. gelöst (Vermeidung von Hydrolyse). Danach wurde auf 70° erwärmt und mit 570 cm³ 20proz. Ammoniak versetzt. Jetzt wurde auf 95° erhitzt und tropfenweise mit Ammonnitratlösung (40,4 g NH_4NO_3 in 75 cm³ H_2O) oxydiert. Allmählich bildete sich ein dichter schwarzer Niederschlag von hydratisiertem Fe_3O_4. Die Temperatur von 95° wurde unter Rühren eine Stunde von der beginnenden Oxydation an gehalten. Danach wurde absitzen gelassen und mehrmals mit heißem dest. Wasser dekantiert, bis im Waschwasser mit Bariumchlorid keine Trübung mehr wahrnehmbar war. Der schwarze Magnetit wurde durch einen Büchnertrichter abgenutscht und auf dem Wasserbade solange getrocknet, bis die schwarze Paste verkrustet war und sich zu einem Pulver verreiben ließ.

Die Analyse ergab:

Fe_3O_4	83,70%	
Fe_2O_3	14,60%	(ungebunden, aus Ges.-Fe berechnet)
SO_3	0,70%	
H_2O	1,90%	

und nach 3 Monaten:

Fe_3O_4	92,61%	
Fe_2O_3	5,95%	(ungebunden, aus Ges.-Fe berechnet)
SO_3	0,75%	
H_2O	1,05%	

W 137 Der Magnetit wurde in einer Porzellanschale 2 Stunden bei 200° in Luftatmosphäre oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt. Die Analyse ergab 0,96% Wasser und 1,44% FeO äquival. 4,64% Fe_3O_4. Das Präparat mußte zweimal mit 7,0 t·cm^{-2} gepreßt werden, um einen brauchbaren Meßkörper zu erhalten.

W 138 Das Präparat W 137 wurde in einer Porzellanschale in einem auf 200° angeheizten Trockenschrank nachoxydiert, in welchem von oben Sauerstoff eingeleitet wurde. Nach 2 Stunden wurde das Produkt in Luft von R. T. abgeschreckt.

Die Analyse ergab 0,92% Wasser und wider Erwarten 2,01% FeO äquival. 6,48% Fe_3O_4! (Die analytischen Befunde von den Präparaten W 137 und W 138 wurden von Herrn Professor Dr. Dr. R. Fricke bestätigt.)

W 151 Oxydation von Magnetit VIII durch Ozonisierung. Behandlung wie bei Präparat W 126 (Vgl. unter Magnetit II).

Die FeO-Bestimmung ergab 0,71% äquival. 2,28% Fe_3O_4.

Das Präparat mußte zweimal mit 7,0 t·cm^{-2} gepreßt werden, um einen brauchbaren Meßkörper zu erhalten.

l) Die Präparate W 152, W 153, W 154 und W 155 (Reproduktionen der Präp. W 137 und W 138)[18]) Magnetit: Herstellung analog Magnetit VIII.

W 152 Oxydation analog W 137.

Die Analyse ergab 1,26% FeO äquival. 4,06% Fe_3O_4.

W 153 Oxydation analog W 152; das Präparat wurde jedoch nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank thermisch isoliert, so daß es sich erst nach etwa einer Stunde auf R. T. abgekühlt hatte.

Der FeO-Gehalt des Präparates betrug 1,26% äquivalent 4,06% Fe_3O_4

[18]) Der zu diesen Präparaten gehörende Magnetit (Reproduktion von Magnetit VIII) und diese vier Präparate wurden von Fräulein Thorwart, I. hergestellt.

W 154 Ein Teil von Präparat W 153 wurde analog W 138 oxydiert.

Der FeO-Gehalt war wider Erwarten auf 2,87% äquival. 9,24% Fe_3O_4 gestiegen!

Das Präparat mußte 3 mal mit 7,0 t·cm^{-2} gepreßt werden (das dritte Mal unter Zusatz von 3% Bindemittel „Deha“[19]), um einen brauchbaren Meßkörper zu erhalten.

W 155 Oxydation des reprod. Magnetits in einem Trockenschrank bei 200° unter Einleiten von Sauerstoff während 2 Stunden. Das Oxydationsprodukt wurde nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank thermisch isoliert, so daß es erst nach etwa einer Stunde R. T. annahm. Der FeO-Gehalt betrug 2,51% äquivalent 8,08% Fe_3O_4.

Das Präparat mußte 3 mal mit 7,0 t·cm^{-2} gepreßt werden (das dritte Mal unter Zusatz von 3% Bindemittel „Deha“).

m) Magnetit IX und die daraus hergestellten **Präparate W 140 und W 144**

(Versuch über Fremdkationen-Einfluß)

420 g Eisen(II)-sulfat (kryst. plv. pur. Merck) und 1,05 g Kupfersulfat (kryst. puriss. Merck, 0,25% vom Gewicht des Eisen(II)-sulfats) wurden in 4400 cm³ dest. Wasser unter Rühren gelöst und bei einer Temperatur von 25° mit 485 cm³ 20proz. Ammoniak versetzt (Dunkelgrüne Fällung). Das Reaktionsgemisch wurde auf 70° erwärmt und mit 40,4 g Ammonnitrat in 75 cm³ dest. Wasser unter langsamem Einlaufen oxydiert. Die Temperatur wurde eine halbe Stunde auf 70° gehalten (der Niederschlag war teilweise noch grau). Es wurde noch 15 Minuten mit drei Teclubrennern erhitzt, wodurch die Temperatur auf 80° stieg und der Niederschlag schwarz geworden war. Das hydratische Fe_3O_4 setzte sich gut ab und die darüberstehende Flüssigkeit zeigte infolge Anwesenheit von $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ die bekannte blaue Farbe. Der Magnetit wurde 5mal mit 70° heißem dest. Wasser sulfatfrei gewaschen, abgenutscht, zwei Stunden am Wasserbad getrocknet, leicht zerrieben und gesiebt (H_2O 4,05%).

W 140 Der Magnetit wurde während einer Stunde bei 200° in Luftatmosphäre und in der zweiten Stunde unter Einleiten von Sauerstoff bei derselben Temperatur oxydiert. Auskühlenlassen des Oxydationsproduktes durch therm. Isolierung, das Produkt nahm nach etwa einer Stunde R. T. an. Der FeO-Gehalt betrug 1,44% äquivalent 4,64% Fe_3O_4.

W 144 Ein Teil des abgenutschten, noch nassen Magnetits wurde als Paste wie W 140 oxydiert und abgekühlt. Der FeO-Gehalt betrug 1,08% äquivalent 3,47% Fe_3O_4.

n) Die Magnetite Xa, Xb, Xc, Xd und die daraus hergestellten **Präparate W 156, W 157, W 158 und W 159** (Versuch über Anionen-Einfluß).

Magnetit Xa: 42 g Eisen(II)-sulfat (kryst. puriss. Merck; und noch einmal aus mit Schwefelsäure angesäuertem dest. Wasser umkristallisiert) wurden in 440 cm³ dest. Wasser unter Rühren gelöst, mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, auf 70° erhitzt und mit einer Lösung von 57 cm³ 20proz. Ammoniak plus 4,04 g Ammonnitrat plus 7,5 cm³ dest. Wasser — gemeinsam — versetzt. Die Temperatur wurde danach innerhalb 10 Minuten auf 95° gebracht und unter dauerndem Rühren

[19]) „Deha“ ist ein nach besonderem Verfahren hergestelltes feines Paraffinpulver.

(Porzellanflügelrührer) eine Stunde auf letzterer Temperatur gehalten. Danach einmal heiß und viermal kalt mit dest. Wasser sulfatfrei gewaschen, abgenutscht und am Wasserbad getrocknet.

(Das daraus entstandene ferromagnetische Eisenoxyd führt die Bezeichnung **W 156**).

Magnetit Xb: 30 g Eisen(II)-chlorid ($FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ pur. Merck) wurden in 440 cm³ dest. Wasser unter Rühren gelöst, mit 5 cm³ konz. Salzsäure versetzt und sonst analog wie Magnetit Xa hergestellt, chloridfrei gewaschen usf.

(Das daraus entstandene ferromagnetische Eisenoxyd führt die Bezeichnung **W 157**).

Magnetit Xc: 32 g Eisen(II)-bromid (hergestellt aus 8,3 g Karbonyleisen (I. G.) und 21 cm³ Acidum hydrobromic. 65proz., Merck) wurden in 440 cm³ dest. Wasser unter Rühren gelöst, mit 5 cm³ konz. HBr versetzt und sonst analog wie Magnetit Xa hergestellt, bromidfrei gewaschen usf.

(Das daraus entstandene ferromagnetische Eisenoxyd führt die Bezeichnung **W 158**).

Magnetit Xd: 45,2 g Eisen(II)-jodid (Merck) wurden in 440 cm³ dest. Wasser unter Rühren gelöst, mit 5 cm³ konz. HJ (57proz. Merck) versetzt und sonst analog wie Magnetit Xa hergestellt, jodidfrei gewaschen usf.

(Das daraus entstandene ferromagnetische Eisenoxyd führt die Bezeichnung **W 159**).

Die Magnetite wurden auf 4 Porzellanschalen gemeinsam in einem Trockenschrank 2 Stunden bei 200° in Luftatmosphäre, weitere 2 Stunden unter Einleiten von Sauerstoff oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt.

W 156 (aus Magnetit Xa) 7,0 g = 58% Ausbeute; 2,16% FeO; 1mal $7{,}0\,t \cdot cm^{-2}$

W 157 (aus Magnetit Xb) 9,5 g = 80% Ausbeute; 2,16% FeO; 2mal $7{,}0\,t \cdot cm^{-2}$

W 158 (aus Magnetit Xc) 8,0 g = 66% Ausbeute; 2,16% FeO; 3mal $7{,}0\,t \cdot cm^{-2}$ [19])

W 159 (aus Magnetit Xd) 6,5 g = 54% Ausbeute; 2,16% FeO; 2mal $7{,}0\,t \cdot cm^{-2}$

Auffallend ist der bei allen 4 Präparaten gleich hohe FeO-Gehalt äquival. 6,96% Fe_3O_4.

o) Die Magnetite XIa und XIb und die daraus hergestellten **Präparate W 160 und W 161**

Magnetit XIa: 210 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (tech. II[20])) wurden unter Rühren in 2200 cm³ dest. Wasser gelöst, mit 25 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, filtriert und auf 80° erhitzt. Sodann wurde mit einer Lösung von 285 cm³ 20proz. Ammoniak plus 20,2 g Ammonnitrat plus 40 cm³ dest. Wasser — gemeinsam — gefällt und zugleich die Oxydation eingeleitet. Die Temperatur wurde auf 95° gesteigert und eine Stunde unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Es wurde wie oben weitergearbeitet.

W 160 Der Magnetit XIa wurde in einer Porzellanschale in 2 cm hoher Schüttung in einem auf 200° angeheizten Trockenschrank mit Luftatmosphäre oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt. Der FeO-Gehalt betrug 1,08% äquival. 3,48% Fe_3O_4.

Magnetit XIb: 210 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (technisch II) wurden unter Rühren in 2200 cm³ dest. Wasser gelöst, mit 25 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und 25 g Karbonyleisen (I. G.) zugegeben. Die eintretende Wasserstoffentwicklung wurde bei R. T. ausreagieren gelassen und die reduzierte Fe^{3+}-freie Lösung (mit Ammonrhodanid keine Rötung) schnell filtriert; sodann auf 80° erhitzt und mit einer Lösung von 285 cm³ 20proz. Ammoniak plus 20,2 g Ammonnitrat plus 40 cm³ dest. Wasser — gemeinsam — gefällt und zugleich die Oxydation eingeleitet. Die Temperatur wurde auf 95° gesteigert und eine Stunde unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Es wurde wie oben weitergearbeitet.

W 161 Der Magnetit XIb wurde analog XIa oxydiert.

Die FeO-Bestimmung ergab 0,65% äquival. 2,09% Fe_3O_4. (SO_3 1,0%).

p) Die Magnetite XIIa, XIIb, XIIc und XIId und die daraus hergestellten **Präparate W 173, W 174, W 175, W 176, W 177 und W 182.** (Weitere Versuche über Fremdkationen-Einfluß[21]))

Magnetit XIIa: Herstellungsvorschrift von Magnetit VIII (½ Ansatz) mit den Alternativen (a), daß mit 0,525 g Kupfersulfat (kryst. puriss. Merck, 0,25% vom Gewicht des Eisen(II)-sulfats) versetzt und (b), nicht bei 70°, sondern bei 80° mit Ammoniak gefällt wurde.

W 173 Oxydation des Magnetits als Paste zwei Stunden bei 200° in Luftatmosphäre. Abkühlung des Oxydationsproduktes durch therm. Isolierung innerhalb einer Stunde auf R. T.

Die FeO-Bestimmung ergab 1,44% äquival. 4,64% Fe_3O_4.

W 174 Oxydation des wasserbadgetrockneten und gesiebten Magnetits 2 Stunden bei 200° in Luftatmosphäre. Abkühlung durch therm. Isolierung innerhalb einer Stunde auf R. T.

Die FeO-Bestimmung ergab 1,44% äquival. 4,64% Fe_3O_4.

Magnetit XIIb: Herstellung analog Magnetit XIIa mit der einzigen Abänderung (a), daß mit 2,100 g Kupfersulfat (kryst. puriss. Merck, 1,00% vom Gewicht des Eisen(II)-sulfats) versetzt wurde[22]).

W 175 Oxydation des Magnetits als Paste zwei Stunden bei 200° in Luftatmosphäre. Abkühlung durch thermische Isolierung innerhalb einer Stunde auf R. T.

Die FeO-Bestimmung ergab 1,44% äquival. 4,64% Fe_3O_4.

W 176 Oxydation des wasserbadgetrockneten und gesiebten Magnetits zwei Stunden bei 200° in Luftatmosphäre. Abkühlung durch thermische Isolierung innerhalb einer Stunde auf R. T.

Der FeO-Gehalt betrug wiederum 1,44% äquival. 4,64% Fe_3O_4.

Magnetit XIIc: Herstellung analog Magnetit XIIa mit der einzigen Abänderung, daß (a) mit 2,230 g

---

[20]) Aus Beizlaugen in Duisburg hergestellt. Die Analyse ergab: 55,40% $FeSO_4$, 1,02% $Fe_2(SO_4)_3$, 0,06% $FeCl_3$, 0,30% Unlösliches, Rest (42,04%) H_2O (verwittert).

[21]) Vgl. bei Fricke-Hüttig, Hdb. Hydroxyde und Oxydhydrate l. c. S. 307. Gegenwart von Cr^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+} bei der Oxydation von $Fe(OH)_2$ führt zu $Fe(OH)_3$. — Reaktionsmechanismus $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 \cdot x\,aq$: $Fe(OH)_2$ plus Luft: primär $Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3$ = „basischer" grüner Eisen-II-ferrit (Deiss und Schikorr). Dieses grüne basische Produkt geht (a) bei genügender O_2-Konzentration sofort in 2 Mole $Fe(OH)_3$ über, oder (b) bei geringerer O_2-Konzentration + $Fe(OH)_3$ in „neutralen" Eisen-II-ferrit $Fe_3O_4 \cdot x\,aq$.

[22]) Bei dieser Herstellungsweise ist die glatte Bildung von schwarzem $Fe_3O_4 \cdot x\,aq$ nach Ammonnitrat-Zusatz innerhalb kürzester Zeit (Reaktionsdauer maximal 3 Minuten) auffällig und bemerkenswert. Vgl. [21]).

$Cr(NO_3)_3$ $9H_2O$ (pur. Merck, äquival. dem einen Prozent Kupfersulfat bei Magnetit XIIb) versetzt wurde[23]).

W 177 Oxydation des Magnetits als Paste zwei Stunden bei 200° in Luftatmosphäre. Abkühlung durch therm. Isolierung innerhalb einer Stunde auf R. T.

Der FeO-Gehalt betrug 1,44% äquival. 4,64% Fe_3O_4.

Magnetit XIId: Herstellung analog Magnetit XIIa mit der einzigen Abänderung, daß (a) mit 3,750 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (puriss. Merck, äquivalent dem einen Prozent Kupfersulfat bei Magnetit XIIb) versetzt wurde[24]).

W 182 Oxydation des Magnetits als Paste zwei Stunden bei 200° in Luftatmosphäre. Abkühlung durch therm. Isolierung innerhalb einer Stunde auf R. T.

Der FeO-Gehalt betrug 1,44% äquival. 4,64% Fe_2O_3[25]).

Magnetit	XII a	XII b	XII c	XII d	VIII
Fe_3O_4	55,82	39,39	80,12	81,28	83,70
Fe_2O_3 ungebunden	40,70	57,03	16,74	15,54	14,60
Katalysator (% v. Eisen(II)sulfat)	Cu 1/4	Cu 1	Cr 1	Al 1	—

Tabelle 1

q) **Die Magnetite XIIIa, XIIIb,** die daraus hergestellten **Präparate G1, G2, G3, G4, G5** und das **Präparat G25**[26]).

(Versuch über die erreichbare Genauigkeit der Stoffwerte bei Reproduktion von γ-Eisenoxyd-Präparaten).

Fünf Mitarbeiter stellten unter genau den gleichen Bedingungen mit gleichen Chemikalien und Glasgeräten und zur selben Zeit den Magnetit XIIIa her:

210 g Eisen(II)-sulfat (puriss. Schuchardt) wurden in 2200 cm³ dest. Wasser unter Rühren bei 13° gelöst, die Lösung auf 29° erwärmt, welche Temperatur nach 30 Min. erreicht war und sodann mit 242 cm³ 20proz. Ammoniak in einem Guß gefällt. Hierauf wurde weiter erhitzt und nach weiteren 31 Min. mit einer Lösung von 20,2 g Ammonnitrat in 40 cm³ dest. Wasser tropfenweise bei 71° versetzt. Die Temperatur von 71° wurde 30 Min. gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich aus dem gelatinösen grünen Niederschlag ein grauer Niederschlag gebildet. Die Temperatur wurde jetzt durch kräftiges Erhitzen mit drei Brennern innerhalb weiterer 15 Minuten auf 85° gebracht, wodurch der graue Niederschlag in einen schwarzen überging. Während der ganzen Herstellung wurde mit Glasflügelrührer elektr. gerührt. Der Magnetit wurde dreimal mit 70° heißem dest. Wasser dekantiert, auf einem Büchner-Trichter mit Weißbandfilter (S u. S) abgenutscht und mit warmem dest. Wasser (35°) sulfatfrei gewaschen.

Die Analyse ergab: 25,51% FeO äquivalent 82,22% Fe_3O_4 und ca. 15,5% ungebundenes Fe_2O_3.

Von diesem, von fünf Mitarbeitern hergestelltem Magnetit XIIIa wurden (fünfmal je) 20 g auf einheitliche kleine Porzellanschalen gebracht und gemeinsam auf einem kupfernen Wasserbad getrocknet, leicht zerrieben und durch ein Sieb mit 400 Maschen pro cm² getrieben.

Die Magnetite wurden auf denselben kleinen Porzellanschalen (etwa 1 cm hoch geschüttet) in einem elektrischen Trockenschrank vierzehn Stunden bei 200° in Luftatmosphäre oxydiert und in Luft von R. T. abgeschreckt.

Der FeO-Gehalt betrug bei allen fünf Präparaten 1,08% äquivalent 3,48% Fe_3O_4.

Alle fünf Präparate wurden mit 1,0 t · cm^{-2} (unter einer hydraul. Ölpresse) geprägt.

Magnetit XIIIb: Herstellung analog Magnetit XIIIa mit den Alternativen, daß (a) die Ammonnitratlösung anstatt bei 71° erst bei 85° zugegeben wurde und (b) das Reaktionsgemisch drei Stunden unter Rühren auf letzterer Temperatur gehalten wurde.

G 25 Oxydation: 2 Stunden bei 200° in Luftatmosphäre und in Luft abgeschreckt. FeO-Gehalt 1,08% äquivalent 3,48% Fe_3O_4.

Der Meßkörper wurde mit 1,0 t · cm^{-2} gepreßt.

Eine Übersicht der Eisen(II)-oxyd- resp. Eisen-(II, III)-oxyd-Gehalte der analysierten Magnetite gibt Tabelle 2.

Magnetit	I	I 6 Monate alt	II	III c	V	V 6 Monate alt	VI	VI 6 Monate alt
FeO %	28,02	31,10	28,38	28,28	10,42	11,50	30,17	30,96
Fe_3O_4 %	90,22	100,14	91,38	91,06	33,55	37,03	97.15	99,69

Magnetit	VII	VIII	VIII 3 Mon. alt	XIIa	XIIb	XIIc	XIId	XIIIa
FeO %	28,74	26,00	29.07	17,32	12,22	24,86	25,22	25.51
Fe_3O_4 %	92,54	83,70	92,61	55,82	39,39	80,12	81,28	82,22

Tabelle 2

Der Anstieg von Fe^{2+} bei den drei bis sechs Monate alten Magnetiten ist auf Wasserabspaltung zurückzuführen; vgl. bei Hüttig und Möldner l. c.

B. Mineralische Entwässerungsprodukte

a) Aus Lepidokrokit (Rubinglimmer) γ-FeOOH.

Durch vorsichtiges Entwässern von natürlichem γ-meta-Eisen(III)-oxydhydrat wurden ferromagnetische Eisenoxyde erhalten.

Das Ausgangsmaterial (Fa. Krantz, Mineralien-contor, Bonn a. Rh.) wurde von Brauneisenstein und schwarzem Manganerz größtenteils befreit, im Diamantmörser zerkleinert, gesiebt und in der Achatschale analysenfein gerieben[27]).

[23]) Glatte Bildung von schwarzem $Fe_3O_4 \cdot x$ aq nach Ammonnitrat-Zusatz in 5 Minuten. Vgl. [21].

[24]) Die Bildung von schwarzem $Fe_3O_4 \cdot x$ aq war nach Ammonnitrat-Zusatz in 10 Minuten vollendet. Vgl. [21]).

[25]) Das Präparat W 182 ist in Schwefelsäure 1:1 auffallend schlecht löslich.

[26]) Präparate G sind Gemeinschaftspräparate, hergestellt von O. Hnevkovsky, K. Sedlatschek, F. Wagenknecht, † H. Theimer und E. Herrmann.

[27]) Durch das Zerreiben ist allerdings ein geringer Übergang (oder eine irreversible Vorbereitung zum Übergang) in das α-FeOOH-Gitter zu befürchten. Baudisch, O. und Welo, L. A. [Naturwiss. **21**, 593 (1933)] zeigten, daß ein (künstliches) γ-FeOOH durch dreiwöchiges Bearbeiten mit Porzellankugeln keine ferromagnetischen Entwässerungsprodukte mehr gab.

Die Analyse des pulverisierten Materials ergab:
Fe_2O_3 79,27% (89,86% theor.)
MnO_2 9,28%
H_2O 11,52% (10,14% theor.)
Glühverlust i. M. 12,73%.

Der gepulverte Lepidokrokit wurde in Portionen von etwa 10 g in Korundschiffchen eingewogen und in einem Marsofen entwässert[28]).

Präparat	Entwäss. Temper. in °C	Druck in Torr	Zeit in Stdn.	%Gew. Verlust	H_2O-Geh. auf γ-Fe_2O_3 errech. o. MnO_2 %	H_2O-Geh. auf γ-Fe_2O_3 errech. o. MnO_2 Mole	Ferromagnetismus qualitativ
W 90	280	760	1	4,00	8,66	0,841	+
W 91	280	760	2	7,90	4,37	0,405	+ +
W 92	280	760	3	6,80	5,62	0,528	+ +
W 93	300	760	3	10,00	1,88	0,170	+ + +
W 94	320-245	760	5	9,73	2,21	0,200	+ + + +
W 120	250	0,01	2	7,60	4,71	0,438	+ +
W 121	300	0,01	2	10,50	1,27	0,114	+ + + +
W 122	350	0,01	3	11,34	0,22	0,020	+ + + +

Tabelle 3

Die Meßkörper wurden mit 7,0 $t \cdot cm^{-2}$ gepreßt. Die Präparate zeigen im Hochfrequenzfeld (gegenüber den ferromagnetischen Eisenoxyd-Präparaten, die aus Magnetit durch Oxydation entstanden sind) viel niedrigere Werte der magnetischen Permeabilität. Vgl. Tab. 5. Die Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler scheint beim (natürlichen) Lepidokrokit schon bei höherem Wassergehalt als beim Goethit (α-FeOOH) zu beginnen. Vgl. Abb. 1. Damit erklären sich auch die niedrigen Werte der magnetischen Permeabilität, welche in der genannten Periode der Aktivität symbat laufen. Vgl. auch bei Hüttig und Strotzer[29]) und den folgenden Abschnitt.

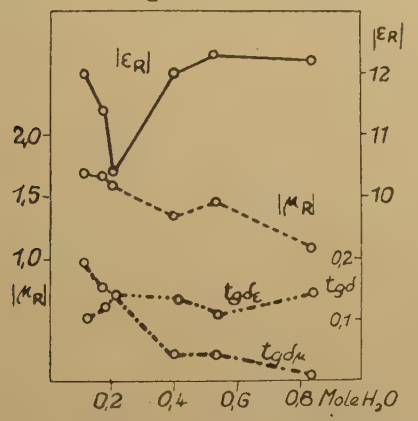


Abbildung 1. ε_R und μ_R (352,7 MHz) der Entwässerungsprodukte von natürlichem Lepidokrokit (Füllstoff: 9,66 — 10,36 % MnO_2)

b) Aus Goethit (Nadeleisenerz, Samtblende) α-FeOOH.

Durch vorsichtiges Entwässern von natürlichem α-meta-Eisen(III)-oxydhydrat wurden paramagnetische Eisenoxyd-Präparate erhalten; sie wurden von einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht angezogen. Nach Hüttig und Strotzer[29]) sind diese Entwässerungsprodukte jedoch ferromagnetisch, da die Suszeptibilität feldstärkeabhängig ist.

[28]) Vgl. Hüttig, G. F. und Garside, H., l. c.
[29]) Vgl. Hüttig, G. F. und Strotzer, E., l. c.

Das Ausgangsmaterial (Provenienz Přibram) war mit Kalzitkristallen durchsetzt, welche zum größten Teil mit der Pinzette ausgelesen werden konnten.

Die Analyse des pulverisierten Materials ergab:
Fe_2O_3 89,21% (89,86% theor.)
$CaCO_3$ 1,14%
H_2O 9,42% (10,14% theor.)

Der gepulverte Goethit wurde in Portionen von etwa 10 g in Korundschiffchen eingewogen und in einem Marsofen entwässert[29]).

Präparat	Entwäss. Temp. in °C	Druck in Torr	Zeit in Stdn.	% Gew.-Verlust	H_2O-Geh. auf α-Fe_2O_3 errechn. (ohne $CaCO_3$) %	H_2O-Geh. auf α-Fe_2O_3 errechn. (ohne $CaCO_3$) Mole
W 82	390	10	1½	8,90	0,58	0,052
W 83	450-390	0,5	1½	9,45	0,00	0,00

Tabelle 4

Die Meßkörper wurden unter Verwendung von 10% Paraffin[30]) mit 0,37 $t \cdot cm^{-2}$ gepreßt.

Die magnetische Permeabilität der beiden Präparate ist 1, vgl. Tab. 5[31]). Ein Präparat ähnlich der Zusammensetzung von W 82 hatte jedoch bei Hüttig und Strotzer[29]) bei 100 Gauß eine Massensuszeptibilität $\chi = 8133 \cdot 10^{-6}$, welcher Wert einer Permeabilität von $\mu = 1{,}55$ (im statischen Feld) entspricht.

C. Industrieprodukte

Ein frischer Industriemagnetit hatte folgende Zusammensetzung:
Fe_3O_4 53,28% äquivalent 16,53% FeO
Fe_2O_3 43,59% ungebunden
SO_3 0,40%
H_2O 0,94%

Das Röntgenogramm dieses Magnetits zeigte keine Linien, welche dem α-Fe_2O_3 zuzuordnen gewesen wären.

Das aus solchem Magnetit erzeugte ferromagnetische Industrieprodukt I 1 enthält neben γ-Fe_2O_3 und α-Fe_2O_3 (nach einem Debyeogramm etwa 15%) 1,44% FeO (äquivalent 4,64% Fe_2O_4), 0,26% SO_3 und 0,69% H_2O.

Die Stoffwerte I 1 ohne Füllstoff sowie mit Füllstoff sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

D. Einige andere ferromagnetische Eisenoxydpräparate

a) Präparat W 84

Eisen(II)-oxalat $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ wurde bei 110° zur Selbstoxydation gebracht. Das zitronengelbe Pulver verglimmte unter Rauchentwicklung zu rotem Eisenoxyd, welches von einem Hufeisenmagneten angezogen wurde. Beim Zerreiben änderte das rote Präparat seine Farbe, es wurde bräunlich.

Die Stoffwerte wurden nur von dem ursprünglichen Oxydationsprodukt gemessen; vom Zerreibungsprodukt nicht, da ein Abfall der magnetischen Permeabilität zu erwarten ist[33]). Teilchen-

[30]) Arbeitsweise vgl. bei Präparat W 60.
[31]) Diese Präparate wurden auch unglücklicherweise nur bei 3290 MHz gemessen, bei welcher Frequenz der Skineffekt auch bei Halbleitern enorm in Erscheinung treten kann.
[33]) Vgl. Baudisch, O. und Welo, L. A., l. c. (1933); Krause, A. und Tundak, E., Z. anorg. allg. Chem. **235**, 295 (1938).

größe unter einem Metallmikroskop gemessen: $8\ 10^{-4}$ cm. Die röntgenographische Auswertung des Verglimmungsproduktes ergab neben γ-Fe_2O_3 einen Gehalt von 30% α-Fe_2O_3.

b) Präparat W 85

Dieses Präparat stellt ein Industrieprodukt dar, welches von einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten angezogen wird[34]). Das Oxyd wies das bei W 84 genannte Chamäleon-Phänomen beim Reiben auf, aber schwächer als dort.

Teilchengröße unter einem Metallmikroskop gemessen: 2 bis $4 \cdot 10^{-4}$ cm. Das Debyeogramm zeigte neben α-Fe_2O_3-Linien deutliche Magnetitlinien. Die pyknometrische Vakuumdichte beträgt 4,879 $g \cdot cm^{-3}$. Das Präparat enthielt 0,33% H_2O und 0,05% SO_3.

c) Die Präparate WZ 2, WZ 3, WZ 4, WZ 5 und WZ 6[35])

WZ 2 Entwässerungsprodukte von Eisen(III)-oxydhydrat zeigen in der Periode der Ausheilung von Kristallbaufehlern von etwa 0,2 bis 0,0 Molen Wasser große Aktivität und hohe feldstärkeabhängige Suszeptibilitätswerte[29]).

Um ein möglichst elektrolytfreies Eisenoxydhydrat zu erhalten, wurde in eine eisgekühlte Eisen(III)-nitratlösung (Anfangstemperatur —2°) Ammoniumhydroxyd eingegossen (Endtemperatur —10°). Der gebildete Niederschlag wurde dekantiert, abgesaugt und 18 Stunden im Trockenschrank bei 160° getrocknet; danach 30 Stunden bei 240° und 30 Torr entwässert. (Unter vermindertem Druck war bei 200° das Absublimieren von Ammonnitrat zu beobachten.) Wassergehalt 3,20%; α-$Fe_2O_3 \cdot 0{,}293H_2O$. Es wurde von einem Hufeisenmagneten nicht angezogen.

WZ 3 Ausgangsmaterial war die kristallisierte Verbindung $6FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$[36]). Sie stellt hellgrüne, an der Luft unbeständige, prismatische Nadeln dar, welche in Wasser leicht löslich sind. — 85 g von dieser Verbindung wurden mit 200 cm^3 wässerigem Ammoniumhydroxyd (1 : 1) zwei Stunden geschüttelt. Es bildete sich ein schwarzgrauer Niederschlag, welcher abgenutscht und im feuchten Zustand innerhalb von 12 Stunden an der Luft hellrot wurde. Nach zweistündigem Entwässern bei 250° und 300 Torr hatte es einen Wassergehalt von 6,85%; γ-$Fe_2O_3 \cdot 0{,}652H_2O$. Es wurde von einem Hufeisenmagneten angezogen.

WZ 4 150 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (puriss. Merck) wurden in 800 cm^3 dest. Wasser gelöst und mit 200 cm^3 Pyridin (pur. Merck) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde mit 3000 cm^3 dest. Wasser verdünnt, worauf ein grasgrüner Niederschlag ausfiel[37]). Die Lösung samt Niederschlag wurde auf eine große Jenaer Glasfilternutsche gebracht und von unten Luft durchgeblasen (das durchgesickerte Wasser wurde durch Aufgießen von frischem dest. Wasser ersetzt). Durch fortgesetztes Durchblasen wurde der anfänglich grüne Niederschlag nach zwölf Stunden kräftig rot. Das Produkt wurde dreimal mit dest. Wasser gewaschen, abgesaugt und vier Stunden am Wasserbad getrocknet, danach eine Stunde bei 250° und 50 Torr entwässert. Wassergehalt 6,34%; γ-$Fe_2O_3 \cdot 0{,}600$ H_2O. Es wurde von einem Hufeisenmagneten angezogen.

WZ 5 Herstellung wie WZ 4, Entwässerung jedoch eine Stunde bei 250° und 250 Torr Wassergehalt 8,45%; γ-$Fe_2O_3 \cdot 0{,}818H_2O$. Es wurde von einem Hufeisenmagneten angezogen.

WZ 6 Ausgangsmaterial war die krist. Verbindung $Fe_2(NH_4)_2(CO_3)_4 \cdot FeO \cdot 2H_2O$[38]). Hellgrüne, in Wasser lösliche Kristalle. — 100 g von dieser Verbindung wurden in 1000 cm^3 dest. Wasser aufgeschlämmt und mit 200 cm^3 Pyridin (pur. Merck) in 2000 cm^3 dest. Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch kurz aufgekocht. Der entstandene braune Niederschlag wurde abgenutscht und eine Stunde bei 250° und 40 Torr entwässert. Das Präparat wurde von einem Hufeisenmagneten nicht angezogen (jedoch waren Präparate, bei welchen anstatt mit Pyridin mit NaOH oder NH_4OH versetzt wurde, ferromagnetisch[39]).

E. Isolierung von verschieden gekennzeichneten Fraktionen aus einigen der hergestellten γ-Fe_2O_3-Präparate.

a) durch Säurebehandlung

Ausgangspräparat **H 53**[40]) aus einem Magnetit hergestellt, welcher dem Magnetit XIII ähnlich ist.

H 56 Präparat H 53 wurde mit n/10 Schwefelsäure behandelt;

H 57 Präparat H 53 wurde mit n/10 Salzsäure behandelt;

H 59 Präparat H 53 wurde mit n/2 Salzsäure behandelt.

Ausgangspräparat **D 20**[41]) aus einem Magnetit hergestellt, welcher dem Magnetit IX ähnlich ist.

D 21 Präparat D 20 wurde mit n/1 Schwefelsäure behandelt. Vgl. in Tabelle 5.

b) Theimer gelang es, durch Flotation γ-Fe_2O_3-Präparate in Fraktionen zu zerlegen, welche unterschiedliche ε und μ-Werte aufwiesen. (Ob und inwieweit die Adsorption der dabei verwendeten organischen Sammler an den Ergebnissen beteiligt ist, konnte noch nicht entschieden werden. Zu a) und b) vgl. [42]) und Seite 59.

c) Durch Oxydation von Magnetit im Magnetfeld (1000 Gauß) konnte die magnetische Permeabilität von γ-Fe_2O_3 nicht erhöht werden.

---

[34]) Hergestellt durch Oxydation elektrolytisch abgeschiedenen Eisens unter Zusatz von Ammonchlorid und Wasser von der Degussa, Werk Rheinfelden und mit OR III/M bezeichnet.

[35]) Gemeinsam mit Zastera, A., hergestellt.

[36]) Herstellung nach Pomarede, J., prakt. Chem. **33**, 376 (1844). Die Verbindung führt als Mineral die Bezeichnung Römerit (Chile).

[37]) Vgl. Baudisch, O., Z. Biochem. **258**, 69 (1933).

[38]) Herstellung vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2708 (1905) und **42**, 2255 (1909).

[39]) Wegen ungenügender Präparatmengen konnten diese Verbindungen im Hochfrequenzfeld nicht gemessen werden. Neuherstellung war aus zeitbedingten Gründen nicht möglich. (Für 100 g der Ausgangsverbindung werden etwa 3 kg Ammonkarbonat benötigt).

[40]) Die H-Präparate wurden von Herrman, E., hergestellt.

[41]) Die D-Präparate wurden von Deutsch, S., hergestellt.

[42]) Über physikalische Inhomogenität aktiver fester Stoffe (Verteilungszustand der Aktivität) vgl. bei Schenck, R. und Wesselkock, H., Z. anorg. allg. Chem. **184**, 39 (1929); Fricke, R. und Weitbrecht Z. Elektrochem. **48**, 87 (1942) und zwar Seite 104 ff. Fricke, R., Kolloid-Z. **100**, 153 (1942).

Die Stoffwerte von den hergestellten ferromagnetischen Eisenoxyden im hochfrequenten Wechselfeld
Die Dielektrizitätskonstante ε_R, die magnetische Permeabilität μ_R, die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ und die dielektrischen und magnetischen Verlustfaktoren tg δ_ε, tg δ_μ.

Tabelle 5 (Frequenzband 129,3 bis 3331,0 Mega-Hertz).

Präparat	Füllstoff %	Preßdruck t·cm^{-2}	H_2O %	FeO %	ν in MHz	$\lvert\varepsilon_R\rvert$	$\lvert\mu_R\rvert$	tg δ_ε	tg δ_μ	$\varkappa$ ·10^{-3} S·cm^{-1}	Raumerfüllung Volum-% P_W	P_F	P_L [1]	gemessen von [2]	
W 60	10 P	0,37	0,22	1,05	172,5	9,95	4,71	0,137	∞ 0		40			F	[3]
W 61	10 P	0,37	0,94	0,81	1,10^{-3}	—	4,90	—	—		51,5	35,5	13,0	F	[4]
	0	0,37			172,5	4,98	4,97	—	—		54,0	—	46,0	F	[5]
	0	0,37			172,5	5,31	5,30	—	—		54,0	—	46,0	F	[6]
	0	7			172,5	4,86	4,94	—	—			—		F	[7]
	0	10			172,5	5,90	4,80	—	—		63,0	—	37,0	F	[8]
	0	10			172,5	5,81	4,70	—	—		63,0	—	37,0	F	[9]
	10 P	0,37			172,4	6,41	4,75	∞ 0	∞ 0		51,5	35,5	13,0	D	
	10 P	0,37			172,5	6,12	4,72	∞ 0	∞ 0		51,5	35,5	13,0	F	[10]
	10 P	0,37			172,5	6,30	5,08	∞ 0	∞ 0		51,5	35,5	13,0	F	[11]
	10 P	0,37			172,5	6,68	5,09	∞ 0	∞ 0		51,5	35,5	13,0	F	[12]
	10 P	0,37			172,5	6,565	5,070	—	—		51,5	35,5	13,0	F	[13]
	20 P	[14]			172,5	6,565	3,520	—	—		39,5	60,4	0,1	F	[14]
	30 P				172,5	4,981	2,923	—	—		25,0	75,0	—	F	
	40 P				172,5	3,933	2,200	—	—		18,0	82,0	—	F	
	60 P				172,5	2,968	1,560	—	—		12,0	88,0	—	F	
	80 P	[14]			172,5	2,495	1,261	—	—		3,6	96,4	—	F	[14]
	10 P	0,37			210,0	7,00	4,62	0,075	0,123		51,5	35,5	13,0	F	
	10 P	0,37			387,3	7,60	4,20	0,110	0,160	0,19	51,5	35,5	13,0	F	
	10 P	0,37			596,0	6,13	4,28	0,114	0,260	0,23	51,5	35,5	13,0	D	
	10 P	0,37			1094,8	5,04	3,20	0,046	0,800	0,14	51,5	35,5	13,0	F	
	10 P	0,37			3125,0	4,98	1,49	0,160	1,260	1,39	51,5	35,5	13,0	F	
	10 P	0,37			3290,0	4,82	1,27	0,157	1,170	1,35	51,5	35,5	13,0	D	
WH 1	10 P	0,37		0,18	172,5	5,70	4,37	<0,140	<<0,140		44,8	30,0	25,2	F	[15]
	10 P	7			172,5	6,30	4,60	∞ 0	∞ 0					F	
WH 2	10 P	0,37		0,18	172,5	4,61	3,86	<0,140	<<0,140		43,3	29,0	27,7	F	
	10 P	7			172,5	5,30	4,50	∞ 0	∞ 0					F	
WH 3	10 P	0,37		0,18	172,5	5,85	4,72	<0,140	<<0,140		51,2	34,4	14,4	F	
	10 P	7			172,5	6,00	4,90	∞ 0	∞ 0					F	
W 80	10 P	0,37		0,71	3290,0	4,93	1,18	0,095	1,250	0,88				F	
W 81	10 P	0,37		4,00	3290,0	7,35	1,25	0,330	1,430	4,48	49,0	33,0	18,0	F	
W 82	10 P	0,37	0,58	—	3290,0	6,81	1,0	0,077	0,0	0,96				F	
W 83	10 P	0,37	0,00	—	3290,0	8,00	1,0	0,056	0,0	0,81				F	
W 84	—	7			172,5	9,53	1,36	∞ 0	∞ 0		—	—	—	F	
W 85	—	7	0,33		172,5	27,0	1,60	0,176	∞ 0	0,47	—	—	—	F	
W 86	—	7		0,92	172,5	6,94	4,42	<0,140	∞ 0		—	—	—	F	
W 87	—	3,7			172,5	7,40	5,00	0,190	<0,070	0,13	—	—	—	F	
	—	7			172,5	9,10	5,00	0,210	∞ 0	0,19	—	—	—	F	
W 88	—	7			172,5	6,30	4,10	<0,120	∞ 0	0,07	—	—	—	F	
W 89	—	7	≈5	0,72	172,5	17,50	2,60	0,340	0,350	0,57	—	—	—	F	
W 90	9,66	7	7,52	—	352,7	12,20	1,10	0,148	0,012		—	—	—	D	*)
W 91	10,07	7	3,62	—	352,7	12,00	1,36	0,131	0,042		—	—	—	D	
W 92	9,95	7	4,72	—	352,7	12,30	1,48	0,111	0,041		—	—	—	D	
W 93	10,30	7	1,52	—	352,7	11,40	1,67	0,125	0,152		—	—	—	D	
W 94	10,27	7	1,79	—	352,7	10,40	1,63	0,141	0,144		—	—	—	D	
W120	10,04	3×7	3,92	—	172,5	11,40	1,30	0,100	∞ 0	0,11	—	—	—	F	[16]
W121	10,36	7	1,02	—	352,7	12,00	1,71	0,104	0,193		—	—	—	D	
W122	10,45	7	0,18	—	172,5	12,40	1,60	0,087	∞ 0	0,11	—	—	—	F	

Die Wellenlänge λ in cm erhält man nach der Formel $\lambda = \frac{c}{\nu}$; $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ cm, ν in Hertz.

[1]) P_W = Raumerfüllung des Wirkstoffes (γ-Fe_2O_3),
P_F = Raumerfüllung des Füllstoffes (Paraffin),
P_L = Raumerfüllung der Luft im Meßkörper.
Die Raumerfüllung ist immer in Volum-Prozenten angegeben. Das als Füllstoff verwendete weiße Paraffin zeigte in dem hier verwendeten Frequenzband $\lvert\varepsilon_R\rvert = 2{,}00$ und $\lvert\mu_R\rvert = 1{,}00$, keine Verluste. Bei den Präparaten, bei welchen die Werte des Wirkstoffraumanteils fehlen, darf ein P_W von 55 Vol.-% angesetzt werden

[2]) In der letzten Spalte bedeuten
F Prof. E. Flegler, Vorstand am Institut für allgemeine und theoretische Elektrotechnik der Deutschen Technischen Hochschule Prag;
D Dr. Deez, Funkversuchsstelle Pelzerhaken;
U Dr. Untermann, Degussa, Frankfurt am Main — Prag;
H I. G. Farbenindustrie, Werk Hoechst, Höchst am Main.

[3]) In der Spalte Füllstoff bedeutet 10 P : 10 Gew.-% weißes Paraffin.

[4]) Angelegtes magnetisches Feld (bei Niederfrequenz, 1 kHz) 0,092 Oersted.

[5]) Länge = Höhe des Meßkörpers 1,01 cm.

[6]) Länge 0,87 cm.

[7]) Länge 0,90 cm.

[8]) Länge 0,77 cm.

[9]) Länge 0,90 cm.

[10]) Länge 1,27 cm.

[11]) Länge 1,26 cm.

[12]) Länge 2,25 cm.

[13]) Dieses Präparat und die fünf folgenden sind besonders präzis gemessen (Verdünnungsreihe).

[14]) Das Präparat-Paraffin-Gemisch wurde warm in eine Messingform eingestrichen.

[15]) WH-Präparate gemeinsam mit Herrmann, E. hergestellt.

*) Die Angaben der H_2O-Gehalte der Lepidokrokit-Entwässerungspräparate beziehen sich hier – abweichend von allen anderen Angaben der Tab. 5 wo ein Füllstoff verwendet wurde – auf die Meßkörper, dort auf die Präparate ohne Füllstoff.

[16]) In der Spalte Preßdruck bedeutet 3 mal 7, daß der Meßkörper nach der ersten Pressung zerbrochen war und daher ein zweites und ein drittes Mal gepreßt werden mußte (immer mit 7 t. cm^{-2}).

Präparat	Füllstoff %	Preßdruck t·cm^{-2}	H_2O %	FeO %	ν in MHz	$\lvert\varepsilon_R\rvert$	$\lvert\mu_R\rvert$	tg δ_ε	tg δ_μ	$\varkappa \cdot 10^{-3}$ S·cm^{-1}	gemessen von	
W 124	—	7			172,5	6,83	4,10	<0,140	≈0		F	
W 125	—	2×7			172,5	6,61	4,64	<0,140	≈0		F	
W 126	—	7		1,24	172,5	6,70	4,60	0,100	≈0	0,06	F	
W 127	—	7			172,5	7,20	3,90	0,120	≈0	0,08	F	
W 128	—	7		1,09	172,5	6,35	4,75	≈0	≈0		F	
W 129	—	7			172,5	5,51	4,46	≈0	≈0		F	
W 130	—	7			172,5	8,84	3,20	<0,105	0,0524	<0,10	F	
					$1 \cdot 10^{-3}$	—	6,25	—	—		F	[17]
W 131	—	7		2,16	172,5	10,50	4,80	0,220	≈0	0,22	F	
W 132	—	7			172,5	10,10	4,80	0,140	≈0	0,14	F	
W 134	—	7			172,5	5,49	4,79	<0,067	≈0		F	
W 137	—	2×7	0,96	1,44	172,5	9,20	5,20	0,280	≈0	0,24	F	
W 138	—	7	0,92	2,01	172,5	6,50	5,70	0,200	≈0	0,12	F	
W 139	—	7		2,32	172,5	10,70	5,10	0,270	≈0	0,27	F	
W 140	—	7		1,44	172,5	6,50	4,60	<0,070	≈0		F	
W 144	—	7		1,08	172,5	6,04	4,84	≈0	≈0		F	
					1175,0	5,40	3,63	0,003	0,700	0,01	F	
W 151	—	2×7		0,71	172,5	5,67	5,28	≈0	≈0		F	
					1175,0	5,21	3,85	0,030	0,750	0,09	F	
W 152	—	7		1,26	172,5	6,40	5,50	0,180	≈0	0,11	F	
					1175,0	5,09	3,44	0,060	0,810	0,19	F	
W 153	—	7		1,26	172,5	5,76	5,53	<0,140	≈0		F	
W 154	3 D	3×7		2,87	172,5	7,07	5,20	0,110	≈0	0,07	F	[18]
W 155	3 D	3×7		2,51	172,5	6,25	5,06	<0,070	≈0		F	
W 156	—	7		2,16	172,5	5,70	5,63	<0,070	≈0		F	
W 157	—	2×7		2,16	172,5	5,76	3,58	≈0	≈0		F	
W 158	3 D	3×7		2,16	172,5	5,69	3,61	≈0	≈0		F	
W 159	—	2×7		2,16	172,5	5,67	3,66	≈0	≈0		F	
W 160	—	7		1,08	175,3	6,39	5,81	≈0	≈0	0,06	U	
					1097,7	5,10	3,40	0,033	0,910	0,10	F	
					3156,0	5,30	0,79	0,240	2,700	2,21	F	
W 161	—	7		0,65	174,9	8,33	6,94	≈0	≈0	0,08	U	
					1174,9	5,80	3,40	0,050	0,870	0,18	F	
W 173	—	7		1,44	172,0	6,56	5,98	0,475	≈0	0,29	U	[19]
					412,3	6,64	5,51	0,1495	0,336	0,22	U	
W 174	—	7		1,44	172,3	7,75	6,08	0,284	0,142	0,21	U	
					412,3	6,93	5,10	0,180	0,305	0,28	U	
					2498,3	6,26	1,41	0,113	0,949	0,93	U	
W 175	—	7		1,44	172,0	5,59	4,59	≈0	≈0		U	
					412,3	6,30	4,84	≈0	0,248		U	
W 176	—	7		1,44	172,0	5,455	6,245	0,126	0,168	0,06	U	
					412,3	5,945	4,780	≈0	0,268		U	
W 177	—	7		1,44	172,0	5,81	5,46	0,122	≈0	0,06	U	
					412,3	6,74	5,80	0,075	0,236	0,11	U	
W 182	—	7		1,44	172,0	6,32	5,60	0,098	≈0	0,05	U	
					412,3	6,725	4,14	0,082	0,335	0,12	U	

[17] Angelegtes magnetisches Feld (bei 1 kHz) ∞ 0,1 Oersted.

[18] In der Spalte Füllstoff bedeutet 3 D : 3 Gew.-% Binde- und Preßmittel „Deha", ein nach besonderem Verfahren hergestelltes feines Paraffinpulver.

[19] Stoffwerte bei der Messung stark schwankend.

Präparat	Füllstoff %	Preßdruck t cm^{-2}	H_2O %	FeO %	ν in MHz	$\lvert\varepsilon_R\rvert$	$\lvert\mu_R\rvert$	tg δ_ε	tg δ_μ	$\varkappa \cdot 10^{-3}$ S·cm^{-1}	gemessen von	
G 1	—	1		1,08	172,4	4,46	3,53	<0,070	≷0		F	[20]
G 2	—	1		1,08	172,4	4,50	3,34	<0,070	≷0		F	
G 3	—	1		1,08	172,4	4,16	3,18	<0,070	≷0		F	
G 4	—	1		1,08	172,4	4,60	3,33	<0,070	≷0		F	
G 5	—	1		1,08	172,4	4,38	3,36	≷0	≷0		F	
G 25	—	1			172,4	4,96	3,49	<0,070	≷0		F	
I 1	—	7	0,69	1,44	172,4	9,30	3,90	0,200	≷0	0,18	F	[21]
					1191,0	8,00	3,00	≷0	0,850		F	
					$1 \cdot 10^{-8}$	—	3,91	—	—		F	[22]
I 2	41				129,3	7,90	3,70	0,310	≷0	0,17	F	[23]
					166,5	9,35	3,68	0,210	0,010		H	
					172,4	7,80	3,60	0,250	≷0	0,19	F	
					387,0	7,20	3,70	0,140	0,090	0,22	F	
					750,0	6,90	3,70	≷0	0,330		F	
					1200,0	6,30	3,10	≷0	0,480		F	
					3331,0	6,30	1,42	0,150	1,100	1,70	F	
I 3	10				129,3	8,60	3,80	0,490	≷0	0,30	F	[24]
					172,4	8,50	3,90	0,410	≷0	0,34	F	
					387,3	7,50	4,00	0,390	0,050	0,63	F	
					753,6	6,90	4,10	0,190	0,370	0,55	F	
					1190,6	6,45	3,10	0,160	0,800	0,67	F	
					3221,5	6,00	1,27	0,140	1,240	1,51	F	
I 4	5				172,4	7,40	3,50	0,090	≷0		F	[25]
WZ 2	—	7	3,20		172,4	13,20	1,00	0,488	≷0		F	[26]
WZ 3	—	7	6,85		172,4	8,77	2,81	0,140	0,105		F	
WZ 4	—	7	6,34		172,4	11,35	2,69	<0,140	<0,105		F	
WZ 5	—	7	8,45		172,4	11,10	2,50	0,213	<0,105		F	
WZ 6	—	7			172,4	8,50	1,20	0,140	≷0		F	
H 53	—	7			172,4	6,00	3,80	≷0	≷0		F	[27]
H 56	—	7			172,4	5,90	3,88	≷0	≷0		F	
H 57	—	7			172,4	6,04	3,72	≷0	≷0		F	
H 59	—	7			172,4	4,55	3,65	≷0	≷0		F	
D 20	—	7			172,4	7,80	4,60	≷0	≷0		F	[28]
D 21	—	7			172,4	8,20	5,00	≷0	≷0		F	

[20]) G 1 bis G 5 sind Gemeinschaftspräparate, hergestellt von O. Hnevkovsky, K. Sedlatschek, F. Wagenknecht, †H. Theimer, und E. Herrmann.

[21]) I 1 ist das Industrieprodukt „Magnetophonpulver" von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen am Rhein.

[22]) Angelegtes magnetisches Feld (bei 1 kHz) 0,140 Oersted.

[23]) I 2 = I 1 plus 16 Gew.-% Buna-85 vulkanisiert und mit 25 Gew.-% Weichigelit verknetet; das resultierende Produkt wurde ausgewalzt und aus den erhaltenen Platten die Meßkörper ausgestanzt.

[24]) I 3 = I 1 plus 10 Gew.-% Polychloropren vulkanisiert.

[25]) I 4 = I 1 plus 5 GeW.-% Pe-Ce.

[26]) WZ-Präparate gemeinsam mit A. Zastera hergestellt.

[27]) H-Präparate von E. Herrmann hergestellt.

[28]) D-Präparate von S. Deutsch hergestellt.

Auffallend war an solchen Präparaten die hohe Remanenz, welche die Pulver zu Kugeln ballte[43]).

Die Zunahme an FeO während der Oxydation mit ozonhaltiger Luft bzw. Sauerstoff bei den Präparaten W 126, W 139, W 138 und W 154 ist durch Verwendung von Gummischlauchstücken bedingt[44]).

Die in [44]) gemachte Beobachtung, daß der Reduktion eine Umlagerung des γ-Fe_2O_3 in die α-Modifikation parallel geht, ist bei Hochfrequenz an der niedrigeren Permeabilität nur bei dem Präparat W 154 gegenüber W 152 (vgl. Tab. 5, bei W 152—W 154 max. Zunahme um 1,61% FeO) zu erkennen.

Eisen(II)-Bestimmungen nach Margueritte (die FeO-Werte sind Maximalwerte). Gesamt-Eisen nach Zimmermann-Reinhardt. Zur Wasserbestimmung wurden die Proben mit PbO gemischt, erhitzt und der Wasserdampf über ein erhitztes Gemisch von PbO plus PbO_2 geleitet, in zwei Chlorkalziumröhren aufgefangen und gewogen. SO_3 wurde aus stark verdünnter salzsaurer Lösung als Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt.

[43]) Diese Versuche wurden von Hnevkovsky, O., ausgeführt.

[44]) Daß Dämpfe von Gummischlauch γ-Fe_2O_3 im Vakuum reduzieren, zeigt ein Versuch von Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) **29**, 102 (1935). Der Sauerstoff im γ-Fe_2O_3 ist gegen Reduktionsmittel in geringsten Mengen sehr und zum Unterschied von α-Fe_2O_3 viel empfindlicher. Dagegen ist der Sauerstoffdissoziationsdruck von γ-Fe_2O_3 bei 300° C praktisch gleich Null, wie von Simon, A. und Landgraf, A., Kolloid-Z. **74**, 296—300 (1936) gezeigt wurde.

II. Teil

1. Über **die verschiedenen Herstellungseinflüsse**, welche auf die physikalischen Eigenschaften der Präparate wirken, geben die Tabellen 6 und 7 eine Übersicht.

Durch häufigkeitsanalytische Auswertung der Tabellen 6 u. 7 konnten die Einflußgrößen für die Permeabilitätsbeträge in drei Komplexe (Teilkollektive) aufgelöst werden.

Teilkollektiv	Mittelwert $\lvert\mu_R\rvert$	Anteil in %
I	3,50 ± 0,75	≈ 40
II	4,40 ± 1,25	≈ 40
III	5,90 ± 1,10	≈ 20

D. h., für kleine Permeabilitäten wirken die Einflußgrößen (I): IIIb, IIIc, IV, V, Xb, Xd, XIIIa und XIIIb, für mittlere Permeabilitäten die Einflußgrößen (II): I, II, VI, VII, VIII, IX, Xa, XIIc und XIId und für Präparate mit maximalen Permeabilitäten sind die Einflußgrößen (III): XIa, XIb, XIIa und XIIb bestimmend. Letztere Maximaleffekte, welche wahrscheinlich durch Gitteraufweitung (Fremdkationeneinbau) bedingt sind, lassen sich dann im Sinne von Slater (vgl. unten) deuten.

(Tabellen 6 und 7)

2. Der Oxydationsmechanismus, die Kristallstruktur, die ungewöhnlichen Magnetismuswerte und über den Umwandlungspunkt von γ-Fe_2O_3

Verwey[46]) und Hägg[47]) zeigten, daß im Kristallgitter von γ-Fe_2O_3 ein Neuntel der Plätze für Metallatome, entsprechend $2^2/_3$ Kationen, als Leerstellen vorzugsweise in den 16-zähligen Oktaederlagen (16c) statistisch verteilt sind. Die genannten Autoren führen auf diese Leerstellenbildung die Nichtleitereigenschaften des γ-Fe_2O_3 zurück.

$$8Fe_3O_4 + 2O_2 = 12\,\gamma\text{-}Fe_2O_3 = Fe_{24}O_{36} \quad (1)$$

$$8Fe_3O_4 - 2\tfrac{2}{3}Fe^{2+} = \tfrac{8}{9}\cdot 12\,\gamma\text{-}Fe_2O_3 = 10\tfrac{2}{3}\,\gamma\text{-}Fe_2O_3 = Fe_{21\frac{1}{3}}O_{32} \quad (2)$$

$$2\tfrac{2}{3}Fe^{2+} + 2O_2 = Fe_{2\frac{2}{3}}O_4 \quad (3)$$

Die Fe_3O_4-Oxydation geht nun nicht so modellmäßig vor sich, wie es die Reaktionsgleichung (1) veranschaulicht; vielmehr dringt der Sauerstoff nur teilweise in das Magnetitgitter ein (es werden nur $5^1/_3$ Fe^{2+} in der Elementarzelle (8 Moleküle $FeO \cdot Fe_2O_3$) oxydiert, so daß $2^2/_3$ Fe^{2+} aus dem Magnetitgitter herauswandern müssen. So werden bei der Oxydation von acht Fe_3O_4-Elementarwürfeln neun γ-Fe_2O_3-Elementarwürfel gebildet. Diese Vorstellung bedingt zwangsläufig die Anschauung, daß das Magnetitgitter bei der Oxydation niederbricht, wie schon von Hägg angemerkt wurde. Der Oxydationsmechanismus $Fe_3O_4 \rightarrow$ γ-Fe_2O_3 im dargelegten Sinne konnte durch Vergleich von Pulverdiagrammen (nach Debye-Scherrer) von Magnetiten und deren Oxydationsprodukten am Prager Institut erneut bestätigt werden. Bei den ferromagnetischen Oxydationsprodukten wurde eindeutig eine Verarmung der Gitterebenen festgestellt[48]). Unterschiede der Debyeogramme von Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 vgl. z. B. bei Hägg[47]).

Eine etwas andere Anschauung über diesen Oxydationsmechanismus vertreten Goldschmidt und Kordes[49]). Ersterer spricht die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen zwischen γ-Fe_2O_3 und dem spinellartigen Magnetit aus. Kordes zitiert Goldschmidts Vorstellung und formuliert diesen Mechanismus wie folgt: „Oxydiert man Fe_3O_4 bei nicht zu hoher Temperatur, so bildet sich Fe_2O_3 in der ferromagnetischen γ-Modifikation, die wegen ihres spinellartigen Gitterbaues gleich als Mischkristallkomponente im Gitterverband des restlichen Magnetitkristalls verbleibt. Der Magnetit wird also bei diesem Vorgang einen Mischkristall von Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 mit einem im Verlauf der Oxydation ständig zunehmenden Fe_2O_3-Gehalt darstellen. Da bei dieser Auffassung des Prozesses aus einer Elementarzelle Fe_3O_4 1,125 etwa gleichgroße Elementarzellen des γ-Fe_2O_3 entstehen, so muß diese Oxydation des Fe_3O_4 von einer erheblichen Volumsvergrößerung begleitet sein. Genauere Angaben hierüber liegen in der zugänglichen Literatur anscheinend nicht vor, doch dürfte man in der Tatsache, daß das γ-Fe_2O_3 stets feindispers ist bzw. eine große innere Oberfläche hat, eine Bestätigung für die Volumsvergrößerung bei der Oxydation sehen."

[46]) Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. (A) **91**, 65 (1935); Verwey, E. J. W., J. chem. Physics **3**, 592 (1935).

[47]) Hägg, G. Z. phys. Chem. (B) **29**, 95 (1935); Hägg, G., Z. Kristallogr. (A) **91**, 114 (1935); Hägg, G. und Söderholm, G., Z. phys. Chem. (B) **29**, 88 (1935).

[48]) Die röntgenographische Untersuchung der γ-Fe_2O_3-Präparate wurde von Sedlatschek, K. durchgeführt.

[49]) Goldschmidt, V. M., Barth, T. und Lunde, G., Geochem. Verteil. Gesetze **5**, 24 (1925); Kordes, E., Z. Kristallogr. (A) **91**, 193 (1935).

Lfd. Nr.	Einfluß	Magnetit	I	II	IIIa	IIIb	IIIc	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Xa	Xb	Xc	Xd	XIa	XIb	XIIa	XIIb	XIIc	XIId	XIIIa	XIIIb
1.	Reinheit des $FeSO_4\ 7H_2O$		pur.	pur.	pur.	pur.	pur.	pur.	pur.	pur.	tech. I	pur.	pur.	puriss.	(pur.)	(pur.)	(pur.)	tech. II	tech. II	puriss.	puriss.	puriss.	puriss.	puriss.	puriss.
2.	Hydrolyse (pH)		—	+	++	++	+++	—	—	—	+	$+H_2SO_4$	—	$+H_2SO_4$	+ HCl	+ HBr	+ HJ	$+H_2SO_4$	$+H_2SO_4$	$+H_2SO_4$	$+H_2SO_4$	$+H_2SO_4$	$+H_2SO_4$	—	—
3.	Fe^{3+}-Ionen		—	+	++	++	++	—	—	++	+	—	—	—	—	—	?	+	—	—	—	—	—	—	—
4.	Siededauer vor dem Fällen in Stdn.		—	—	1/4	1/4	1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.	Fremde Kationen		—	—	—	—	—	—	—	—	?	—	Cu^{++}	—	—	—	—	?	?	Cu^{++}	Cu^{++}	Cr^{+++}	Al^{+++}	—	—
6.	Anionen		SO_4''	SO_4''	SO_4''	SO_4''	SO_4''	SO_4''	SO_4''	SO_4'' Cl	SO_4'' Cl	SO_4''	SO_4''	SO_4''	Cl′	Br′	J′	SO_4'' Cl′	SO_4'' Cl′	SO_4''	SO_4''	SO_4'' NO_3'	SO_4''	SO_4''	SO_4''
7.	rH d. $FeSO_4$-lsg.																		sehr niedrig Wert						
8.	Fällungstemperatur		R.T.	<100°	<100°	<100°	<100°	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	70°	R.T.	70°	70°	70°	70°	80°	80°	80°	80°	80°	80°	29°	29°
9.	Fällungsmittel		NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	Py	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3
10.	Oxydationstemperat.		95°	95°	95°	95°	95°	<100°	<100°	95°	95°	95°	70°	65°	65°	65	65°	75°	75°	95°	95°	95°	95°	71°	85°
11.	Oxydationsmittel		$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$Am_2S_2O_8$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	H_2O_2	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$	$AmNO_3$
12.	Einwirkungsdauer höhere Temperat. auf den gebildeten Magnetit in Stdn.		1/4 <100°	1/4 <100°	1/4 <100°	1/4 <100°	1/4 <100°	1/4 <100°	1/2 <100°	1/4 <100°	1/4 <100°	1 95°	1/2 70° 1/4 70°-80°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1 95°	1/2 71° 1/4 71°-85°	3 85°
13.	x-facher Ansatz d. Reaktionsgemisch.		20	20	1,3	1,3	20	4	20	20	20	20	20	2	2	2	2	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabelle 6

Faktoren, welche bei der Herstellung von Magnetit auf die physikal. Eigenschaften der daraus entstehenden γ-Eisenoxyde wirken [45].

[45] Über den Einfluß der Gefäße bei Fällungen u. a. (hauptsächlich reduzierende) Einflüsse vgl. z. B. Fricke, R. und Kimmerle, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 474 (1938).

Lfd. Nr.	Einfluß	Magnetit	I	II	IIIa	IIIb	IIIc	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Xa	Xb	Xc	Xd	XIa	XIb	XIIa	XIIb	XIIc	XIId	XIIIa	XIIIb
1.	„Aggregatzustand" des Magnetits beim Oxydationsanfang [H_2O Gehalt]		plv.	plv.	plv.	Susp.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	plv.	Paste	Paste	plv.	plv.
2.	Oxydationstemperat.		180°	180°	180°	<100°	180°–210°	180°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°
3.	Oxydationsmittel		Luft	Luft	Luft	$\Delta m_2 S_2 0_8$	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft O_2	Luft O_2	Luft O_2	Luft O_2	Luft O_2	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft
4.	Oxydationsdauer in Stdn.		2	2	2	½	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2	14	2
5.	Abkühlungsdauer auf R. T. in Stdn.		> 1	¼	¼	½	¼	¼	¼	¼	¼	¼	1	¼	¼	¼	¼	¼	¼	1	1	1	1	¼	¼
6.	Schüttelhöhe in cm		2	2	1	—	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1
7.	Schale aus Glas (G), Porzellan (P).		G	G	G	G	G	G	G	G	G	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
8.	Preßdruck (P_W) $t \cdot cm^{-2}$		7	7	—	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	1	1
9.	Anzahl v. Pressungen		1	1	—	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	Präp. W:		**87**	**86**	—	**89**	**124**	**88**	**130**	**129**	**131**	**137**	**140**	**156**	**157**	**158**	**159**	**160**	**161**	**174**	**176**	**177**	**182**	**G1-5**	**G 25**
	FeO %			0,92	3,27	0,72					2,16	1,44	1,44	2,16	2,16	2,16	2,16	1,08	0,65	1,44	1,44	1,44	1,44	1,08	1,08
	$\lvert\varepsilon_R\rvert$ 172,5 MHz		9,10	6,94		17,50	6,83	6,30	8,84	5,51	10,50	9,20	6,50	5,70	5,76	5,69	5,67	6,39	8,33	7,75	5,45	5,81	6,32	4,42	4,96
	$\lvert\mu_R\rvert$ 172,5 MHz		5,00	4,42		2,60	4,10	4,10	3,20	4,46	4,80	5,20	4,60	5,63	3,85	3,61	3,66	5,81	6,94	6,08	6,24	5,46	5,60	3,35	3,49

Tabelle 7

Faktoren, welche bei der Oxydation von Magnetit auf die physikal. Eigenschaften der daraus entstehenden γ-Eisenoxyde wirken.
Mit je einem Zahlenbeispiel.

Das ferromagnetische γ-Fe_2O_3 besitzt eine Verteilungsstruktur („averaged structure")[50] und demzufolge kann diesem Eisen(III)-ferrit nur die Strukturformel $Fe^{3+}_{1^1/_3}\,Fe^{3+}\,O_4$ gegeben werden. Durch diese Schreibweise wird zum Ausdruck gebracht, daß es sich um einen Ferrit handelt. Es genügt natürlich, diese Formel auf $Fe_{2^2/_3}\,O_4$ zu vereinfachen, da die Kationen über die 16c-Lagen oder über das ganze Gitter (16c und 8f) verteilt sind. Die Sauerstoffanordnung ist dieselbe wie in den normalen Spinellen. Die Elementarzelle enthält $Fe_{21\frac{1}{3}}O_{32} = 10^2/_3\,Fe_2O_3$. Die $21^1/_3$ Kationen sind statistisch unter den Gitterpunkten der Spinellstruktur verteilt[46] [47] [50]).

Nach der Regel von der Stufenfolge der Reaktionen (Wi. Ostwald) entsteht zuerst die unbeständigste und energiereichste feste Modifikation. Diese metastabile Modifikation geht darauf der Reihe nach in die weniger unbeständigen Formen über und gelangt erst zuletzt in die beständige Form des Raumgitters (α-Fe_2O_3). (Die stabilen Modifikationen haben höhere Dichten.)

Die Umwandlung von Fe_3O_4 über γ-Fe_2O_3 bis α-Fe_2O_3 vermittelt nachfolgendes Schema[51]).

Fe_3O_4 (I)
γ-Fe_2O_3 fehlerhaft (II)
γ-Fe_2O_3 mit wenig Kristallbaufehlern (III)
γ-Fe_2O_3 mit reversiblen Gitterspannungszuständen (IV)
γ-Fe_2O_3 mit irreversibler Vorbereitung zur Umbildung in α-Fe_2O_3 (V)
α-Fe_2O_3 fehlerhaft (VI)
α-Fe_2O_3 mit fehlerfreiem Kristallgitter (VII).

Zwecks Herstellung hochpermeabler Präparate muß die Oxydation des Magnetits bei den von Gitterbaufehlern möglichst freien Zustand III abgebrochen werden.

Da das Elementarvolumen $\frac{\text{Mol·Gew.}}{\text{Dichte} \cdot \text{L}} \cdot 10{,}66$ größer ist als das der Elementarzelle (576,3 Å^3), so wäre das Vorhandensein von Leerstellen bei genauer Bestimmung der Gitterkonstanten der in dieser Mitteilung aufgeführten γ-Fe_2O_3-Präparate erwiesen. (Durch analoge Ueberlegung haben Jette und Foote[52]) bei FeO Leerstellen nachgewiesen.)

Eine Deutung der ungewöhnlichen Magnetismuswerte des γ-Eisen(III)-oxyds erlaubt die Betrachtung von eingelagerten Fremdatomen (Störatomen), welche Zwischengitterplätze besetzen. Für ihr Zustandekommen ist es günstig, daß der Ionenradius des eingelagerten Fremdatoms klein gegenüber dem Fe^{3+} ist (vgl. Magnetite XII). Der Ionenradius von Al^{3+} und Cr^{3+} entspricht etwa dem des Fe^{3+}, der von Cu^{2+} größenordnungsmäßig dem von Fe^{2+}. Es ist leichter Ionen mit höherer Ladung einzubauen, da solche kleiner sind als niederwertige. Qualitativ läßt sich vorläufig nur sagen, daß Fremdatome stabilisierend wirken können, vgl. weiter unten.

Das Verhältnis der Oberflächenatome zu den Atomen im Inneren dürfte bei den aktiven γ-Eisen(III)-oxyden viel größer sein; diese Oberflächenatome bedingen wohl auch die hohe Aktivität. Die Einlagerung der einzelnen Atome ist unvollkommen. Für außergewöhnliche Suszeptibilitätswerte sind außerdem Gitterdehnungen, welche durch Einbau von Fremdatomen hervorgerufen sind, bestimmend[53]). Die erhöhten Permeabilitätswerte der Präparate W 173 bis W 177 und W 182 deuten auf eine Wirkung der eingebauten Fremdatome im Sinne der Untersuchungsergebnisse von Slater*). Dieser Autor stellte neben den bekannten Heisenbergschen Bedingungen**) für das Auftreten von Ferromagnetismus die weitere fest, wonach das Verhältnis zwischen Gitterkonstante und Radius der unaufgefüllten 3-d-Schale der Uebergangsmetalle eine dominierende Rolle spielt. Danach sind bei Gitteraufweitung höhere Magnetismuswerte zu erwarten.

Die Umwandlung γ-$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$ verläuft exotherm und eindeutig monotrop.

Monotrope Stoffe besitzen praktisch keinen Umwandlungspunkt, denn aus ihren Dampfdruckkurven geht hervor, daß ihre Umwandlungspunkte oberhalb des Schmelzpunktes

[50]) Verwey, E. J. W., Chem. Weekbl. **32**, 721 (1935); Verwey, E. J. W. und de Boer, J. H., Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 531 (1936).

[51]) Hüttig, G. F., Hdb. d. Katalyse, Band VI, 376.

[52]) Jette, E. R. und Foote, F., J. chem. Physics **1**, 29 (1933).

[53]) Klemm, W., Magnetochemie **1936**, 232; vgl. auch Sachse, H., Z. phys. Chem. (B) **9**, 83 (1930).

*) Slater, J. C., Phys. Rev. **36**, 57 (1930); **49**, 537 (1936); **49**, 931 (1936).
vgl. auch Klemm, W. und Grimm, L., Z. anorg. allg. Chem. **249**, 209 (1942); Klemm, W., Z. Elektrochem. **51**, 14 (1945).

) Heisenberg, W., Z. Physik **49, 619 (1928); Sachse, H., Z. phys. Chem. (B) **9**, 83 (1930).

liegen würden. Aus der Tatsache, daß γ-Fe_2O_3 auch in der Natur vorkommt[54]), muß man schließen, daß dieses aus α-Fe_2O_3 durch Druckeinwirkung entstanden ist. Da der Schmelzpunkt mit starker Aenderung des äußeren Druckes merkliche Verschiebung erfährt, gibt es Fälle, in denen das bei einem bestimmten Drucke bestehende Verhältnis der Monotropie sich bei Druckänderung in das der Enantiotropie verwandeln kann, indem der Umwandlungspunkt nun unterhalb des neuen Schmelzpunktes zu liegen kommt. Die Umwandlung α-Fe_2O_3 + Druckenergie → γ-Fe_2O_3 kann also erzwungen werden und scheint in der Natur realisiert. (Der Begriff Monotropie hat somit in der Geologie und im Hochdrucklaboratorium nur beschränkte Geltung.)

Aus den angeführten Verhältnissen erhellt, daß man beim γ-Fe_2O_3 von einem magnetischen Umwandlungspunkt nicht sprechen kann, wie früher nachzuweisen versucht wurde[55]). Nach den Befunden von Sachse und Haase[56]) ist γ-Fe_2O_3 bei allen Temperaturen instabil und erfährt auch bei Raumtemperatur eine langsame Umwandlung, bei 541° C durchläuft die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum[57]). In der Nähe dieses Umwandlungsmaximums liegen die in der Literatur sich findenden „Curiepunkte" von γ-Fe_2O_3. Es besteht nur ein reversibler Abfall der Magnetisierbarkeit[58]) bei höheren Temperaturen, wobei jedoch schon eine merkliche irreversible Umwandlung γ-Fe_2O_3 → α-Fe_2O_3 durch das Röntgenogramm nachweisbar wird.

3. Die Dichte und die Teilchengröße

Unter Zugrundelegung eines Wertes von $a = 8{,}322$ Å[47]) für die Kantenlänge des Elementarwürfels von γ-Fe_2O_3 und einer Raumerfüllung mit $10^2/_3$ Molekülen Fe_2O_3 (vgl. vorhergehenden Abschnitt) errechnet sich eine Dichte von $4{,}85\ g \cdot cm^{-3}$ Die früher angenommene Röntgendichte $5{,}36\ g \cdot cm^{-3}$ [59])[60]) ist mit 12 Molekülen Fe_2O_3 pro Elementarzelle errechnet und darf als überholt angesehen werden. (Einige Forscher hatten früher den vier an der Oxydation teilnehmenden Sauerstoffatomen im Kristallgitter des γ-Fe_2O_3 Plätze eingeräumt).

Die Vakuumdichten der in dieser Schrift mitgeteilten γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate lagen um den Wert $4{,}72\ g \cdot cm^{-3}$. Die Dichte von γ-Fe_2O_3 kann nicht genau bestimmt werden, weil das Oxyd ohne eine α-Fe_2O_3-Bildung nicht wasserfrei gemacht werden kann.

Die Teilchengrößen bewegen sich zwischen 0,5 bis maximal $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm, die der Ausgangsmagnetite ebenfalls in diesen Größenordnungen[61]).

[54]) Als (sehr seltenes) Mineral führt γ-Fe_2O_3 den Namen Maghemit, siehe z. B. Strunz, Mineralogische Tabellen; Böhm, J., Z. Kristallogr. **68**, 567 (1928) führt mineralisches, wasserfreies γ-Fe_2O_3 an (erdig, braun, magnetisch) und zwar auf Seite 583. Maghemit kommt im verwitterten Shonkinit (= Titanomagnetit, Fundort Katzenbuckel im Odenwald) vor. (Schneiderhöhn-Ramdohr, Lehrb. d. Erzmikroskopie, **1939**, II, 536). Nach erzmikroskopischen Untersuchungen von Nieland findet sich Maghemit in den Basalten Westgrönlands.

[55]) Sosman, R. B. und Posnjak, E.. J. Washington Acad. **15**, 331 (1925); Hugett, J. und Chaudron, G., Compt. rend. **186**, 1617 (1928) stellten γ-Fe_2O_3 aus techn. Eisen(III)-nitrat her und geben für das erhaltene Präparat eine Curietemperatur von 620° an. Wenn sie statt Ammoniak NaOH zur Fällung verwendeten, erhielten sie ein Produkt, welches sich nicht unter 800° in α-Fe_2O_3 umlagerte. Das Produkt enthielt $NaFeO_2$ und dieses stabilisierte das instabile γ-Fe_2O_3. Michel, A. und Chaudron, G., Compt. rend. **201**, 1191 (1935): Der Curiepunkt von mit $NaFeO_2$ stabilisierten γ-Fe_2O_3-Präparaten, extrapoliert auf reines γ-Fe_2O_3, ergibt sich zu 675° C. Es ist zweifelhaft, ob die $NaFeO_2$-hältigen Präparate im Kristallfeinbau mit γ-Fe_2O_3 identisch sind. — Ähnliche Beobachtungen, daß geringe Verunreinigungen die Umwandlungstemperatur erhöhen, machten Fricke, R. und Blaschke, F., Z. anorg. Chem. **251**, 396 (1943) und Schröder, W. Z. Elektrochem. **46**, 680 (1940): γ-Eisen(IIII)-oxyd aus γ-FeOOH wandelt sich bei 400° C in die α-Modifikation um; γ-Fe_2O_3 aus γ-FeOOH (ebenfalls nach der Urotropinmethode hergestellt) bei welchen besonders reine Ausgangsmaterialien verwendet wurden, zeigt eine Umwandlungstemperatur von 300° C.

[56]) Sachse, H. und Haase, R., Z. phys. Chem. (A) **148**, 401 (1930).

[57]) Sachse, H., Z. Physik **70**, 539 (1931).

[58]) Sachse, H. und Haase, R., l. c.; Forestier, H., Ann. Chim. [10] **9**, 394 (1928); Chaudron, G. und Girard, A., Compt. rend. **192**, 97 (1931) und **196**, 404 (1933).

[59]) Welo, L. A. und Baudisch, O., Philos. Mag. [6] **50**, 399 (1925); dieselben Naturwiss. **13**, 749 (1925).

[60]) Thewlis, J., Philos. Mag. [7] **12**, 1089 (1931).

[61]) Vgl. bei Fricke, R. und Zerrweck, W., Z. Elektrochem. **43**, 52 (1937); die Kantenlänge der Primärteilchen wurde von diesen Autoren zu 216 Å gefunden. Vgl. die elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Sekundäraggregate von γ-Fe_2O_3 (entstanden aus künstl. γ-FeOOH) mit etwa 50 mal kleineren Dimensionen als die unter dem Metallmikroskop bestimmten Teilchengrößen der in dieser Mitteilung beschriebenen γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate [Abb. 3 und 4 bei Fricke, R., Schoon, Th. und Schröder, W., Z. phys. Chem. (B) **50**, 13 (1941)]; weiters vgl. über Teilchengröße von γ-Fe_2O_3 die Arbeiten: Winkel, A. und Haul, R., Z. Elektrochem. **44**, 823 (1938); Haul, R. und Schoon, Th., Z. phys. Chem. (B) **44**, 216 (1939); Haul, R. und Schoon, Th., Z. Elektrochem. **45**, 663 (1939); Schoon, Th. und Haul, R., Z. phys. Chem. (B) **44**, 109 (1939); Klemm, W., Z. angew. Chem. **51**, 492 (1938); Klemm, W., Z. Elektrochem. **46**, 296 (1940).

Bei der Herstellung von hochdispersem γ-Fe_2O_3 nach der Aerosolmethode von Winkel und Haul (vgl. unter [61]) konnte nicht genügend Substanz für die Messung im hochfrequenten Wechselfeld erhalten werden (Sekundärteilchengröße von sedimentiertem Aerosol $1 \cdot 10^{-5}$ cm). Die Präparate waren ferromagnetisch.

4. Die Herstellung der Meßkörper und die Raumerfüllung P derselben

Die γ-Fe_2O_3-Präparate mußten a) möglichst kompakt (bei Pulverstruktur großer Entmagnetisierungsfaktor) und b) in entsprechender äußerer Form (mit möglichst geringen äußeren Energieverlusten) zur Bestimmung der Stoffwerte verwendet werden.

Der ersten Forderung konnte man fast immer durch Anwendung von Preßdrucken mit gewöhnlich 7 t pro cm^2 gerecht werden; Forderung b) war leicht zu verwirklichen, indem man den Meßkörpern Ringform gab.

Die Dimensionen der Meßkörper sind: äußerer Durchmesser 20,00 mm, innerer Durchmesser 20/e = 7,36 mm, Höhe (= Länge) gewöhnlich 8 — 12 mm. Von der verwendeten Preßform zeigt Abb. 2 den Querschnitt; die einzelnen Teile waren aus verschiedenen Stahlsorten gearbeitet. Diese Preßform konnte sowohl unter einer Handspindelpresse (Hebelarm 15 cm, Ganghöhe der Gewindespindel 0,5 cm) — mit welcher ein Druck von im Mittel $0{,}37\ t \cdot cm^{-2}$ erreicht wurde — als auch unter einer hydraulischen Oeldruckpresse benutzt werden.

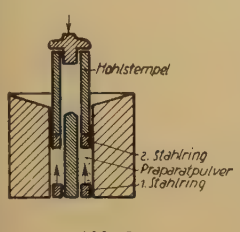


Abb. 2

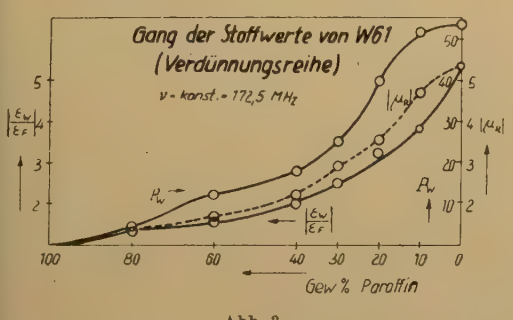


Abb. 3

In Tabelle 8 ist die Raumerfüllung für drei verschiedene Preßdrucke am Präparat W 61 gezeigt. Durch Weglassen des Füllstoffes wurden bei $0{,}37\ t \cdot cm^{-2}$ nur $2\frac{1}{2}$ Vol.-% Raumerfüllung für den Wirkstoff gewonnen. Dagegen wurde die Raumerfüllung des Wirkstoffes bei Erhöhung des Druckes auf $10\ t \cdot cm^{-2}$ um rund 10 Vol.-% vermehrt. Der Druck von $10\ t \cdot cm^{-2}$ wirkte auf die magnetische Permeabilität dieses Präparates schon erniedrigend (schädigend, vgl. Tab.).

Ein Druck von $7\ t \cdot cm^{-2}$ bei einem anderen γ-Fe_2O_3-Präparat (Tabelle 9) wirkte auf die Dielektrizitätskonstante wie auf die magnetische Permeabilität erhöhend.

Aufschlußreich ist Tabelle 10. Man sieht, wie mit dem Druck die Dielektrizitätskonstante und die magnetische Permeabilität ansteigen und den schädigenden (inaktivierenden) Einfluß des 10 mal wiederholten Pressens ein und derselben Probe. — Bei metallischen Ferromagnetika wurde durch Druckeinwirkung (wie z. B. durch plastisches Kaltverformen) ebenfalls eine Permeabilitätsverminderung unter gleichzeitigem Anstieg von Remanenz und Hysteresis beobachtet[62]; jedoch handelt es sich dabei um Maximalpermeabilitäten, am obigen Beispiel dagegen um Anfangspermeabilitäten. — Die schädigende Wirkung des Zerreibens des Preßlings (also ebenfalls 10 mal) darf jedoch nicht übersehen werden[63].

Da die Meßkörper Mischkörper (aus γ-Fe_2O_3 mit Paraffin, Paraffin plus Luft oder Luft) darstellen, wurde auch versucht, die gemessenen Stoffwerte auf reines γ-Eisen-(III)-oxyd zu extrapolieren. Dafür eignete sich die von Lichtenecker[64]) begründete logarithmische Mischungsregel[65]) öfters. Zu aufschlußreichen Ergebnissen führte sie besonders bei den drei WH-Präparaten, vgl. Tabelle 11. Hier ergaben sich wichtige präparative Folgerungen für die Oxydation von Magnetiten. Andererseits führt die Anwendung der logarithmischen Mischungsregel an der Verdünnungsreihe W 61 — Paraffin zu unterschiedlichen Werten ($|\mu_{100\%}|$ durchläuft bei 40 Vol.-% Paraffinanteil ein Maximum).

Ausgehend von diesen Prager Untersuchungen gelangte kürzlich Birks[66]) in dieser Richtung zu ähnlichen Ergebnissen.

---

[62]) Goerens, P., Ferrum **10**, 65 (1912); Gerlach, W., Z. Physik **39**, 327 (1926).

[63]) Baudisch, O. und Welo, L. A., Naturwiss. **21**, 593 (1933); Krause, A. und Tundak, E., Z. anorg. allg. Chem. **235**, 295 (1938).

[64]) Lichtenecker, K., Phys. Z. **10**, 1005 (1909), ausführlich in Phys. Z. **25**, 169, 193, 225 (1924), Z. Elektrochem. **40**, 11 (1934).

[65]) $x = x_1^{\vartheta_1} \cdot x_2^{\vartheta_2}$; $\log x = \vartheta_1 \log x_1 + \vartheta_2 \log x_2$; x = Stoffwert der Mischung; x_1 = Stoffwert von γ-Fe_2O_3; x_2 = Stoffwert des Füllstoffes; ϑ = Raumanteil (= P), $\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1$.

[66]) Birks, J. B., Nature [London] **158**, 671 (1946), Zbl. **1947**, I, 302 (Verlag Chemie); Zbl. **1947**, I, 1164 (Akadem. Verl.); Birks J. B., Nature [London] **159**, 775 (1947), Zbl. **1947**, I, 969 (Weinheim); Zbl. 1948, I 13 (Berlin).

	Präparat	Paraffin Gew.-%	Länge in cm	Preß-Druck t·cm^{-2}	Raum-erfüllung P_W Vol.-%	ΔP_W Vol.-%	$\lvert\varepsilon_R\rvert$ 172,5 MHz	$\Delta\varepsilon$	$\lvert\mu_R\rvert$ 172,5 MHz	$\Delta\mu$
a)	W 61	10	1,27	0,37	51,5	—	6,12	—	4,72	—
		—	1,01	0,37	54,0	+ 2,5	4,98	— 1,14	4,97	+ 0,25
		—	0,90	7,0			4,86	— 0,12	4,94	— 0,03
		—	0,90	10,0	63,0	+ 9,0	5,81	+ 0,95	4,70	— 0,24
b)	W 61	10	1,26	0,37	51,5	—	6,30	—	5,08	—
		—	0,87	0,37	54,0	+ 2,5	5,31	— 0,99	5,30	+ 0,22
		—	0,90	7,0			4,86	— 0,45	4,94	— 0,36
		—	0,77	10,0	63,0	+ 9,0	5,90	+ 1,04	4,80	— 0,14

Tabelle 8

Anmerkung zu Tabelle 8: a) unterscheidet sich von b) durch andere Längen der Meßkörper, mithin auch andere Stoffwerte

Präparat	Paraffin Gew.-%	Länge in cm	Preß-Druck t·cm^{-2}	Raum-erfüllung P_W Vol.-%	ΔP_W Vol.-%	$\lvert\varepsilon_R\rvert$ 172,5 MHz	$\Delta\varepsilon$	$\lvert\mu_R\rvert$ 172,5 MHz	$\Delta\mu$
WH 1	10	1,00	0,37	44,8	—	5,70	—	4,37	—
	—		7,0			6,30	+ 0,50	4,60	+ 0,23
WH 2	10	1,22	0,37	43,3	—	4,61	—	3,86	—
	—		7,0			5,30	+ 0,69	4,50	+ 0,64
WH 3	10	1,18	0,37	51,2	—	5,85	—	4,72	—
	—		7,0			6,00	+ 0,15	4,90	+ 0,18

Tabelle 9

Präparat	Paraffin Gew.-%	Preßdruck in t·cm^{-2}	$\lvert\varepsilon_R\rvert$ 172,5 MHz	$\Delta\varepsilon$	$\lvert\mu_R\rvert$ 172,5 MHz	$\Delta\mu$
Hy 4 [67])	—	0,37	5,00	—	3,80	—
	—	5,0	6,50	+ 1,50	4,70	+ 0,90
	—	11,0	7,70	+ 1,20	4,80	+ 0,10
	—	10 mal 10,0	10,00	+ 2,30	3,70	— 1,10

Tabelle 10

[67]) Diese Preßversuche wurden von Hnevkovsky, O. ausgeführt.

Präp.	Entstehung	Farbe	% FeO	P_W	$\lvert\varepsilon_R\rvert$	$\lvert\varepsilon_{R\ 100\,\%}\rvert$	$\lvert\mu_R\rvert$	$\lvert\mu_{R\ 100\,\%}\rvert$
WH 1	2 Stdn. Luft 200°	rotbraun	0,18	0,448	5,70	30,6	4,37	27,6
WH 2	2 Stdn. O_2 200°	ziegelrot	0,18	0,433	4,61	21,4	3,86	23,0
WH 3	WH 1 24 Stdn. 180°	rotbraun	0,18	0,512	5,85	19,7	4,72	21,0

Tabelle 11

5. Die Stoffwerte

Zur Bestimmung der Stoffwerte wurden die Meßkörper der Präparate an das Ende einer konzentrischen Lecherleitung angeschlossen. Aus den Reflexionsverhältnissen bzw. der Dämpfung der auf die Lecherleitung gegebenen elektromagnetischen Wellen wurden Dielektrizitätskonstante und magnetische Permeabilität sowie die dielektrischen und magnetischen Verluste bei Raumtemperatur ermittelt[68]). Diese Hochfrequenzmessungen wurden hauptsächlich von Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. E. Flegler und Mitarbeitern am Institut für Allgemeine und Theoretische Elektrotechnik der Deutschen Technischen Hochschule in Prag ausgeführt.

Die in dieser Mitteilung aufgeführten Stoffwerte sind Realwerte. Die Umrechnung in Komplexwerte soll an der Abb. 4 verdeutlicht werden. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, haben die γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate erst bei Frequenzen größer als 300 MHz merkliche Verluste; bei verlustlosen Präparaten haben Real- und Komplex-Wert denselben Zahlenwert.

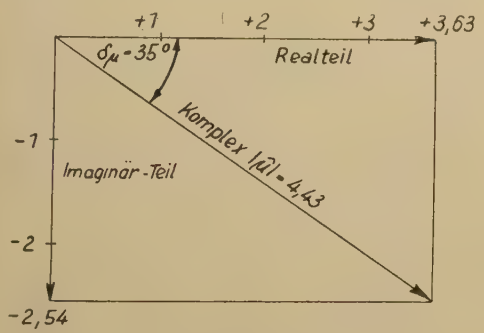


Abb. 4
(W 144 bei 1175 MHz)

Real $\mu_R = \hat{\mu} \cdot \cos \delta_\mu$

Komplex (Absolut) $\hat{\mu} = \frac{\mu_R}{\cos \delta_\mu}$

Imaginär $\mu_I = \mu_R \cdot \operatorname{tg} \delta_\mu$
$= \hat{\mu} \cdot \sin \delta_\mu$

(ε-Werte werden analog umgerechnet)

Die aufgeführten Stoffwerte sind (in Bezug auf eine Kontrollmessung) im Mittel etwa mit folgenden Fehlern behaftet:

Stoffwert	ε_R	μ_R	$\operatorname{tg} \delta_\varepsilon$	$\operatorname{tg} \delta_\mu$	$\varkappa$
Abweichung bis (in %)	−5	−5	−10	−10	∓15 u. mehr

Die Produkte aus ε_R und μ_R sind mit den kleinsten Fehlern behaftet. Die Leitfähigkeitswerte streuen am stärksten, besonders bei den kürzesten Wellen. In Tabelle 5 sind immer die gefundenen Maximalwerte angegeben.

Ueber die Stoffwerte, besonders über den Permeabilitätsabfall bei Hochfrequenz und die dabei auftretenden Verluste wird von Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. E. Flegler a.a.O. berichtet werden, so daß hier einige Hinweise genügen.

a) Die Dielektrizitätskonstante ε ist als das Quadrat des Verhältnisses der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen in Luft zu der im Dielektrikum definiert.

Der Zahlenwert von ε wird gegenüber der magnetischen Permeabilität von der Frequenz der angewandten Schwingung in geringerem Maße beeinflußt. Der restliche FeO-Gehalt der Präparate (gleichbedeutend mit einem Fe_3O_4-Gehalt) erhöht ε merklich. Weiters scheint ε durch Qualität und Quantität von Störatomen und durch kleine Wassergehalte sowie durch die Art der Wasserbindung an das Eisenoxyd bedingt, zu schwanken[69]). Aenderungen von ε mit der Störatomzahl ist experimentell bisher noch nicht einwandfrei festgestellt worden[70]). Die γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate zeigen einen häufigsten Wert von $|\varepsilon_R| = 6{,}75$ und einen Mittelwert von $|\varepsilon_R| = 7{,}45$ (172,5 MHz, $P_W = 55$ Vol.-%); extrapoliert auf reines Oxyd ergeben sich

$$|\varepsilon_{R100\%}| \sim 32 \text{ und i. M. } \sim 38.$$

b) Die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ wird in reziproken Ohm (= Siemens) pro cm Länge angegeben, also

$$\varkappa = \frac{1}{\rho} = \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Ihr Zahlenwert wird aus ε_R und dem zugehörigen Verlustfaktor nach der Formel

$$\frac{5 \cdot 10^{14}\, \varepsilon_R \cdot \operatorname{tg} \delta_\varepsilon}{\nu\,[\mathrm{MHz}]}$$

errechnet.

Der spezifische elektrische Widerstand ρ (angegeben in Ohm mal cm Länge oder in Ohm pro cm^2 Querschnitt und pro cm Länge,

[68]) Vgl. z. B. Kautter, W., Phys. Bl. **2**, 136 (1946); Schmelzer, Chr., Phys. Bl. **3**, 202 (1947), ausführlicher im Beitrag von Schmelzer, Chr. in FIAT-Review of German Science (Field Information Agency Technical Control Comission Germany), Band Elektronics **1949**, z. Zt. im Druck; ferner Goubau, Honerjäger, Müller u. Schmelzer, Grundlagen der Meßtechnik, im Kapitel VI „Elektromagnetische Wellenleiter und Hohlräume, ihre Theorie und Meßtechnik" (Stuttgart 1949).

[69]) Diesbezügliche Versuche konnten nicht zu Ende geführt werden. Ähnliche Gedankengänge hatte wohl auch Toulon, P., Compt. rend. **222**, 543 (1946), Zbl. **1947**, I. 1226 (Weinheim) welcher mit Hochfrequenz ein Verfahren zur Kontrolle eines Reaktionsproduktes entwickelte.

[70]) Mott, N. F., Nature **139**, 951 (1937); Möglich, F., Z. Physik **109**, 503 (1938); Nijboer, B. R. A., Proc. physic. Soc. **51**, 575 (1939); genauere Angaben liegen scheinbar in der Literatur noch nicht vor.

daher $\rho = \Omega \cdot cm^{-1} \cdot cm^2 = \Omega \cdot cm$) von γ-Fe_2O_3 wurde von Sachse zu $10^9\ \Omega \cdot cm$ (im statischen Feld) gefunden[71]).

Die hergestellten γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate haben im Mittel ein $\varkappa$ von $0{,}16 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und einen häufigsten Wert von $\varkappa = 0{,}03 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ (bei 172,5 MHz). Diese Werte entsprechen einem spezifischen elektrischen Widerstand von im Mittel $62{,}5 \cdot 10^2\ \Omega \cdot cm$ und am häufigsten $33{,}4 \cdot 10^3\ \Omega \cdot cm$.

Im hochfrequenten Wechselfeld wird die Leitfähigkeit $\varkappa_{HF}$ infolge des Auftretens von Wirbelströmen größer als die Gleichstromleitfähigkeit $\varkappa_=$; sie steigt mit der Frequenz an. Der im Gefolge der Wirbelströme auftretende Skineffekt ist an dem Permeabilitätsabfall maßgeblich beteiligt. $\varkappa_= < \varkappa_{HF}$.

Für die Beeinflussung von $\varkappa$ gilt dasselbe wie bei ε; außer den dort angeführten Faktoren wird die Leitfähigkeit besonders durch die Teilchengröße beeinflußt. Ein FeO-Gehalt erhöht die Leitfähigkeit und begünstigt das Auftreten von Wirbelströmen.

Es sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Wagner[72]) über die Beziehungen zwischen Kristallstruktur und elektrischer Leitfähigkeit nichtmetallischer Substanzen verwiesen. Systematische Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit an kolloiden Oxyden wurden von Fricke und Curtius[73]) ausgeführt.

Verbindung	Spezif. elektr. Widerstand bei Raumtemperatur statisch log ρ	hochfrequ. log ρ	Leitfähigkeits-Gruppe	Literatur (statisch)
Fe_3O_4	− 2	∼ +2	steht zwisch. Metall und Halbleiter	[74])
γ-Fe_2O_3	+ 9	∼ +4	Halbleiter	[71])
α-Fe_2O_3	+12 [75])		Halbleiter (Isolator)	[76])

Tabelle 12

c) Die magnetische Permeabilität μ ist als das Verhältnis der induzierten Feldstärke im Ferromagnetikum zur Feldstärke in Luft definiert.

Sie wird durch Kristallbaufehler und Störatome (aktive Zustände bei festen Stoffen), durch den restlichen Magnetit- und Elektrolytgehalt sowie durch die Art der Bindung eines Wassergehaltes beeinflußt, vgl. [53]).

Kristallphysikalisch ist die Permeabilität von dem Winkel, den ein magnetischer Dipol unter dem Einfluß zweier Feldkomponenten (Kristallfeld und äußeres bzw. inneres Feld) einnimmt abhängig[77]). Trotz der großen gittergegebenen Festhaltekraft (Kristallfeld) des γ-F_2O_3 ist durch chemisch-präparative Maßnahmen eine Erhöhung der Permeabilität erzielbar.

Vgl. Fremdatomeinbau bzw. Slater, l. c.

Die γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate zeigen einen häufigsten Wert von $|\mu^R| = 4{,}75$ und einen Mittelwert von 4,77 (bei 172,5 MHz, $P_W = 55$ Vol.-%) entsprechend einem $|\mu^R_{100\%}| \sim 16{,}9$ bzw. 17,1. Der erreichte Maximalwert $|\mu_R|$ lag bei 6,94 (172,5 MHz)[78]).

Ueber andere magnetische Eigenschaften von γ-Fe_2O_3, wie Remanenz und Hysteresis vgl. in [79]).

d) Vergleich der magnetischen Permeabilität bei Niederfrequenz (1kHz) und bei Hochfrequenz (172,5 MHz). Die Niederfrequenzpermeabilität μ_{NF} und die Gleichstrompermeabilität $\mu_=$ haben gleiche Größenordnung (praktisch fast zahlenwertgleich). Diese fallen im hochfrequenten Wechselfeld stark ab, im Mittel mit der Wurzel aus der Frequenz[80]). Es resultiert dann die Hochfrequenzpermeabilität μ_{HF}.

$$\mu_= \sim \mu_{NF} > \mu_{HF}$$

In Abb. 5 sind die Unterschiede der (a) Anfangspermeabilität und (b) der Anfangssuszeptibilität der in Tabelle 13 aufgeführten γ-Eisen(III)-oxyd-Präparate durch die Neigung der jungfräulichen Kurven veranschaulicht.

---

[71]) Sachse, H., Z. Physik **70**, 539 (1931).

[72]) besonders Wagner, C., Z. phys. Chem. (B) **22**, 181 (1933) u. a. Arbeiten desselben ebenda sowie in Z. Elektrochem.

[73]) Fricke, H. und Curtius Phys. Rev. **48**, 775 (1935).

[74]) Koenigsberger, J. und Schilling K., Ann. Phys. [4] **32**, 208 (1910); Verwey E. J. W. und de Boer, J. H., l. c.; Verwey, E. J. W., Nature **144**, 327 (1939); Verwey, E. J. W. und Haayman, P. W., Physica VIII, **9**, 979 (1941).

[75]) Bei der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung $FeO_{1{,}590}$, sonst kleiner.

[76]) Weise, E., ETZ **59**, 1085 (1938).

[77]) Diese Definition wurde der freundlichen Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. O. v. Auwers entnommen, für welche ich an dieser Stelle Dank sage.

[78]) Aus den Messungen von Baudisch, O. und Welo, L. A., l. c. ergibt die Extrapolation auf reines Oxyd einen Gleichstrompermeabilitätswert von ∼ 30.

[79]) Chevallier, Compt. rend. **180**, 1473 (1925) Remanenz, derselbe Compt. rend. **184**, 674 (1927) über Hysteresis von γ-Fe_2O_3; Gmelins Hdb. d. anorg. Chemie, System-Nr. 59, Teil B (Literatur bis 1931 berücksichtigt).

[80]) Diese Gesetzmäßigkeit wurde von Herrn Prof. Dr. Ing. habil. E. Flegler ermittelt.

Präparat	Füllstoff Gew.-%	Pressdruck $t \cdot cm^{-2}$	Permeabilität 172,5 MHz $\lvert\mu_{HF}\rvert$	Permeabilität 1.10^{-3} MHz $\lvert\mu_{NF}\rvert$	Feldstärke H_{NF} Oersted	Volums-Suszept. K_{NF}	Magnetisierung I_{NF} $4\pi \cdot Oe$	Induktion B_{NF} Gauß
I 1	—	7,0	3,90	3,91	0,140	0,232	0,0325	0,547
W 61	10 P	0,37	4,72	4,90	0,093	0,310	0,0288	0,456
W 130	—	7,0	3,20	6,25	0,1	0,418	0,042	0,62

Tabelle 13

In diesen kleinen Feldstärkebereichen kann μ_{NF} der Anfangspermeabilität μ_A gleichgesetzt werden.

$$K = \frac{\mu - 1}{4\pi} \qquad I = K \cdot H \qquad B = \mu \cdot H$$

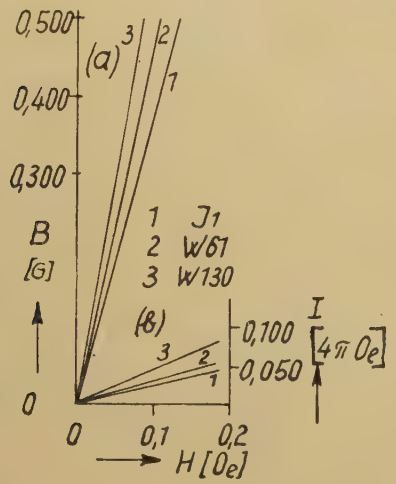


Abb. 5

$$K = \frac{I}{H} \qquad \mu = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi K$$

e) Der Frequenzgang der Stoffwerte wurde an 17 Präparaten gemessen und ist von einigen in den Abb. 6—11 graphisch wiedergegeben[81]).

Bemerkenswert ist der Anstieg der Stoffwerte mit steigender Frequenz bei den Präparaten W 175 und W 177 sowie der Permeabilität bei I 3 (vgl. Tab. 5).

Ferner ist hervorzuheben, daß bei hoher Frequenz ein Abfall der Permeabilität unter 1, verbunden mit einem enormen Anstieg des magnetischen Verlustfaktors, nur das Präparat W 160 zeigt.

Diejenige Frequenz, bei welcher der Abfall der magnetischen Permeabilität in Erscheinung tritt, ist die sog. Grenzfrequenz. Von dieser an fällt die Permeabilität im Mittel mit der Quadratwurzel aus der Frequenz. Die Grenzfrequenz liegt z. B. von I 1 (am Knickpunkt der μ-Kurve in Abb. 8) bei 750 MHz. Jedem ferromagnetischen Präparat kommt eine bestimmte Grenzfrequenz zu, welche vor allem von der Teilchengröße abhängt, aber auch von der chemischen Aktivität beeinflußt zu sein scheint. (Eine auffallend niedrige Grenzfrequenz zeigte das Präparat W 130.)

Infolge des positiven Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von γ-Eisen-(III)-oxyd (vgl. bei Sachse, l. c.; typ. Kennzeichen für Halbleiter) ist zu vermuten, daß bei niedrigeren Temperaturen die magnetische Permeabilität, besonders bei den hohen Frequenzen geringer abfällt. (Vgl. auch bei Verwey und Haayman, l. c.)

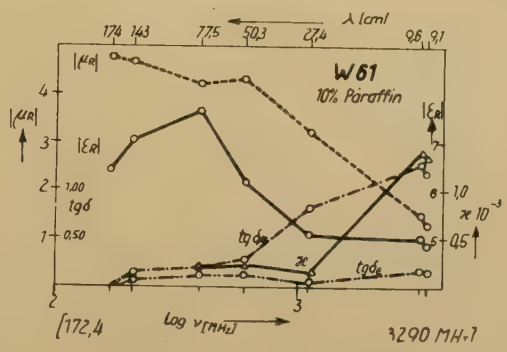


Abb. 6

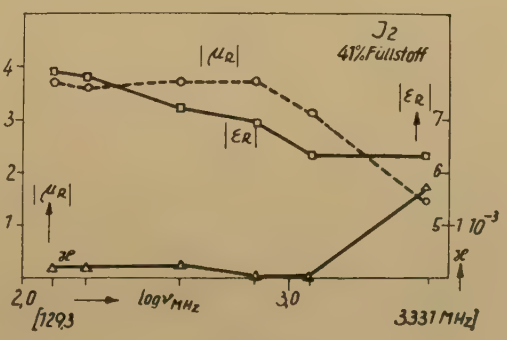


Abb. 7

[81]) Vgl. die Meßergebnisse von Birks, J. B., l. c., welcher den Meßbereich bis auf 9718 MHz ausgedehnt hat.

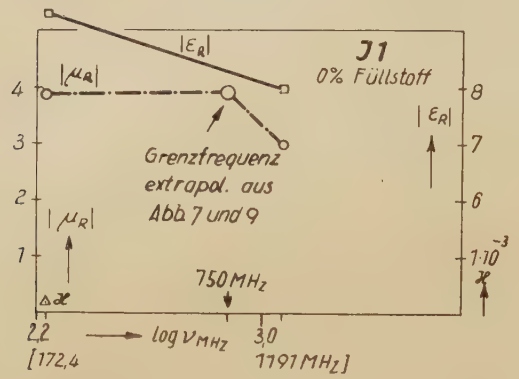


Abb. 8

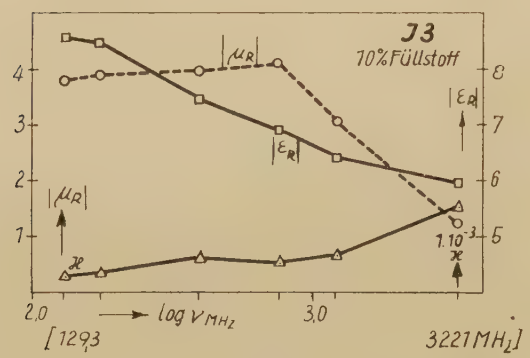


Abb. 9

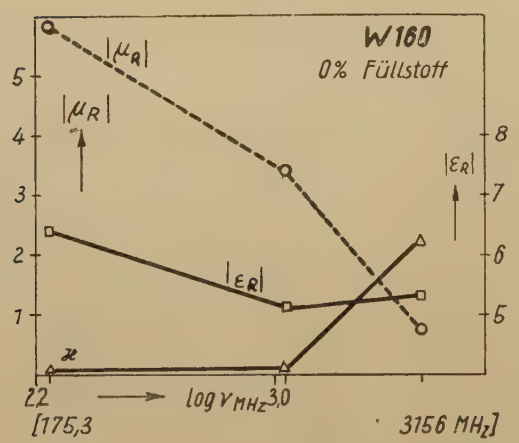


Abb. 10

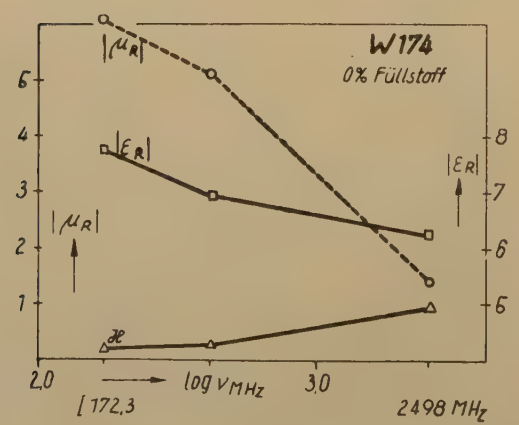


Abb. 11

6. Reproduzierbarkeit und Streuung der Stoffwerte (und mithin auch der Aktivität).

a)

Präparat	W 137	W 152	arithm. Mittel	Abweichung Δ v.arith. M.	Δ in %
Stoffwert					
$\lvert\varepsilon_R\rvert$	9,20	6,40	7,80	± 1,40	±18
$\lvert\mu_R\rvert$	5,20	5,50	5,35	∓ 0,15	∓2,8

b)

Präparat	W 137	W 153	arithm. Mittel	Abweichung Δ v.arith. M.	Δ in %
Stoffwert					
$\lvert\varepsilon_R\rvert$	9,20	5,76	7,48	± 1,72	±23
$\lvert\mu_R\rvert$	5,20	5,53	5,36	∓ 0,16	∓ 3

c)

Präparat	W 138	W 154	arithm. Mittel	Abweichung Δ v.arith. M.	Δ in %
Stoffwert					
$\lvert\varepsilon_R\rvert$	6,50	7,07	6,78	∓ 0,28	∓4,1
$\lvert\mu_R\rvert$	5,70	5,20	5,45	± 0,25	±4,6

Tabelle 14 (a, b, c)
Stoffwerte bei 172,5 MHz

Präparat	G 1	G 2	G 3	G 4	G 5	arithm. Mittel	Mittlerer Fehler
Stoffwert							
$\lvert\varepsilon_R\rvert$	4,46	4,50	4,16	4,60	4,38	4,42	0,067
$\lvert\mu_R\rvert$	3,53	3,34	3,18	3,33	3,36	3,35	0,033

Tabelle 15
Stoffwerte bei 172,4 MHz
Der mittlere Fehler (Streumaß) wurde berechnet nach der Formel

$$\sqrt{\frac{\Sigma u^2}{n\cdot(n-1)}}$$

wobei u der Abstand der Einzelwerte vom arithmetischen Mittel und n die Anzahl der Einzelwerte ist.

Infolge der besonderen Eigenschaft des γ-Fe_2O_3, wonach die magnet. Stoffwerte durch thermische Einflüsse stark schwanken, ist eine vollkommene Identität von zwei Präparaten fast unerreichbar. Diese Erscheinung, als Temperaturhysterese[82]) bekannt, ist entweder durch irreversible Veränderungen oder durch Verzögerungen des Aufbrechens der Atombindungen bedingt[83]).

[82]) Temperaturhysterese von γ-Fe_2O_3 vgl. bei Sachse, H. l.c. und Sachse, H. und Haase, R., l.c.

[83]) Über Temperaturhysterese bei magnet. Stoffen liegen noch sehr wenig Erfahrungen vor; sie wurde auch bei MnSe (Bizette, H. und Tsaï, B., Compt. cend. **212**, 77 (1941); vgl. auch Haraldsen, H. und Klemm, W. Z. anorg. allg. Chem. **220**, 183 (1934); Squire Ch. F., Physical Rev. (2) **56**, 922 (1940)) beobachtet.

Bei dem Oxydationsmechanismus wurde schon darauf hingewiesen, daß aus acht Elementarwürfeln Fe_3O_4 neun Elementarwürfel γ-Fe_2O_3 entstehen (in welchen sich je 10 $^2/_3$ Moleküle γ-Fe_2O_3 befinden). Nach Gleichung (2) werden $^8/_9$ γ-Fe_2O_3 gebildet, welche als „Kernphase" aufgefaßt werden können. Nach Gleichung (3) bildet sich das restliche Neuntel, welches aus den an die Oberfläche der Kristallite diffundierten Eisen-(II)-Ionen durch Oxydation entsteht und als „Umhüllungsphase" betrachtet werden kann. Da bei den Lösungsversuchen etwa 10% des Reaktionsproduktes in verdünnten Säuren wesentlich löslicher sind als die übrigen Anteile und der zurückbleibende Rest eine etwas höhere Permeabilität als die Gesamtsubstanz (Ausgangspräparate H53, D20) zeigt, so ist zu vermuten, daß es sich hierbei um die „Kernphase" handelt. Diese Lösungs- und Flotierungsversuche scheinen somit neben den Röntgenbefunden die mitgeteilte Auffassung des Oxydationsmechanismusses zu stützen.

Allgemein lassen sich für die Erzielung einer hohen Permeabilität beim γ-Fe_2O_3 mit einer Dielektrizitätskonstanten von etwa dem gleichen Betrage folgende chemisch-präparative Angaben machen.

a) Der Magnetit soll aus möglichst gesunden, von Gitterbaufehlern freien Kristallaggregaten bestehen und andererseits eine gewisse Aktivität besitzen, da er sonst unter den notwendigerweise milden Oxydationsbedingungen nicht zu γ-Fe_2O_3 umgewandelt werden kann. Am günstigsten erwiesen sich die nach Haber-Kaufmann durch Fällung einer mit H_2SO_4 angesäuerten $FeSO_4$-Lösung mit Amoniak und Ammonnitrat bei höheren Temperaturen hergestellten hydratisierten Magnetite ($Fe_3O_4 \cdot \sim 1/2\, H_2O$). Sehr wichtig ist die Einhaltung bestimmter Fällungsbedingungen, nämlich namentlich solcher, die zu homogenen Präparaten führen. Hierfür sind die Voraussetzungen im Großen günstiger als im kleinen Laboratoriumsmaßstab. Ein Nachteil dieser und aller durch Fällung hergestellten Präparate ist es, daß sie nennenswerte Mengen von nicht entfernbaren Elektrolyten festhalten.

b) Bezüglich der Durchführung der Aufoxydation des Magnetits zu γ-Fe_2O_3 wurde gezeigt, daß eine solche in flüssiger Phase zu Präparaten mit niedrigen Permeabilitäten und hohen Dielektrizitätskonstanten führt. Diese Ergebnisse stehen mit dem hohen Elektrolyt- und FeO-Gehalt derartiger Präparate in engstem Zusammenhang. Nur die Gasphase erwies sich als brauchbares Oxydationsmilieu. Man darf annehmen, daß dieser Vorgang auch die kristallgittermäßige Ordnung begünstigt. Bei der Aufoxydation lagen die Temperaturen im allgemeinen bei 200° C und die Oxydationsdauer betrug gewöhnlich zwei Stunden. Dabei war besonders auf die Vermeidung von partiellen Überhitzungen, die zu einer Überschießung des angestrebten Zustandes (III) führen, zu achten. Eine Aufoxydation eines in dicker Schicht gelagerten Fe_3O_4 war günstiger als die eines in dünner Schicht ausgebreiteten. Eine zu milde Oxydation läßt größere Anteile des Magnetits unverändert. Auch die magnetisch permeabelsten γ-Eisen-(III)-oxyde haben einen kleinen Eisen-(II)-Gehalt. Ein letzter Rest von sehr fest gebundenem Wasser scheint eine Voraussetzung für die Eigenschaft $\varepsilon/\mu = 1$ zu sein.

Kleine, analytisch kaum mehr faßbare Abweichungen von der strengen stöchiometrischen Zusammensetzung können sich auf die elektrische Leitfähigkeit entscheidend auswirken (vgl. E. Weise, loc. cit.).

c) Von besonderer Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte sind die Verunreinigungen. Man unterscheidet zweckmäßig solche, die nur an der Oberfläche sitzen und unter den Begriff der Adsorption fallen und solche, welche sich in das Kristallgitter einbauen. In Bezug auf eine adsorbierte Schicht ist bekannt, daß bereits ein noch nicht einmal vollständiger monomolekularer Belag die Gittereigenschaften des Adsorptivs bis in eine Tiefe von etwa 10^{-4} cm grundlegend verändern kann. Innerhalb des Aufgabenkreises dieser Abhandlung zeigten sich solche adsorbierte Stoffe immer als nachteilig. Die Größe dieser Einwirkung war allerdings verschieden, indem sich beispielsweise die Adsorption von Alkalisulfaten viel weniger nachteilig als diejenige von Alkalichloriden (Alkalihalogeniden) auswirkte. (Eine Behandlung von fertigen Präparaten mit Methanol ergab kein eindeutiges Resultat). Von den in das Kristallgitter eingebauten Fremdstoffen läßt sich nicht einheitlich sagen, in welcher Richtung sich diese auswirken. Für eine Gitteraufweitung (Gitterdehnung ohne Störung der Ordnung) sprechen die erhöhten Permeabilitäten derjenigen Präparate, welche einerseits aus technischem Eisen-(II)-sulfat (2) und andererseits diejenigen, welche vor allem mit einem Zusatz von $CuSO_4$ hergestellt wurden. Die günstige Wirkung des in dem γ-Fe_2O_3 verbliebenen Wassergehaltes kann ebenfalls auf diese Weise gedeutet werden. Alkalien, welche sich mit dem γ-Fe_2O_3 zu Alkaliferriten umzusetzen vermögen, wirken stabilisierend; derartige Präparate haben einen hohen Umwandlungspunkt ($\gamma \rightarrow \alpha$).

Die aus der ursprünglichen Aufgabenstellung erfließende Frage, ob man nicht — etwa durch Zumischung von Fe_3O_4 oder Ruß — den Präparaten einen bestimmten Verlustwinkel verleihen kann, soll in diesem Zusammenhang kurz erwähnt werden. Derartige Zusätze, wie auch die teilweise Reduktion, beispielsweise mit $Fe(CO)_5$, waren von einer starken Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten begleitet. Einen dielektrischen Verlustwinkel ohne diese Begleiterscheinung zu vergrößern war möglich, wenn man in dem Präparat einen in Methanol gelösten organischen Stoff (z. B. Kongorot) adsorbieren ließ und diesen dann durch Erhitzen auf etwa 200° C zersetzte. Dieser Effekt wird auf die disperse Form des niedergeschlagenen Kohlenstoffes zurückgeführt (Versuche von W. Henning).

Zusammenfassung

1. Es wurde gefunden, daß γ-Eisen(III)-oxyd seinen Ferromagnetismus im hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld beibehält. Dieses Verhalten von γ-Fe_2O_3 ist vor allem durch seine sehr geringe (makroskopische) Elektronenleitfähigkeit bedingt.

2. Es wurde γ-Fe_2O_3 nach verschiedenen Verfahren (hauptsächlich durch Oxydation von hydratischem Fe_3O_4) hergestellt.

Die bei Hochfrequenz höchstpermeablen γ-Fe_2O_3-Präparate wurden aus Magnetiten gewonnen, welche in Anlehnung an das Haber-Kaufmannsche Verfahren hergestellt wurden.

Den höchsten magnetischen Permeabilitätswert (6,94) zeigte ein Präparat (W 161) das aus einem Magnetit hergestellt, welcher aus technischem Fe^{3+}-freiem Eisen(II)-sulfat gewonnen wurde.

3. Von den γ-Eisen(III)-oxyd-Präparaten werden die Realbeträge der Dielektrizitätskonstanten, der magnetischen Permeabilität, die dielektrischen und magnetischen Verlustfaktoren und die spez. elektrische Leitfähigkeit im hochfrequenten Wechselfeld mitgeteilt.

4. Die Herstellungseinflüsse werden tabellarisch wiedergegeben.
Für die Permeabilität konnten die Herstellungseinflüsse durch Häufigkeitsanalyse in drei Komplexe von Einflüssen aufgelöst werden.

5. Bei Entwässerungsprodukten von Goethit konnten durch Messungen bei Hochfrequenz keine ferromagnetischen Eigenschaften festgestellt werden.

6. Von drei Präparaten werden die magnetischen Permeabilitäten bei Nieder- und Hochfrequenz einander gegenübergestellt.

7. An den WH-Präparaten führte die logarithmische Mischungsregel zu Ergebnissen, welche präparative Folgerungen zulassen.

8. Ein Teil der Präparate wurde bei verschiedenen Frequenzen gemessen. Das verwendete Frequenzband lag zwischen 129,3 und 3331,0 MHz. Jedem γ-Eisen(III)-oxyd-Präparat kommt eine bestimmte Grenzfrequenz zu. Es wird vermutet, daß dieselbe neben dem Teilchengrößeneffekt durch den jeweiligen thermodynamischen Zustand bedingt ist und somit eine charakteristische Größe darstellt.

9. Bei Reproduktionen streuen die Beträge der Dielektrizitätskonstante mehr als doppelt so stark (bis über $\pm 20\%$) als die der magnetischen Permeabilitäten ($\pm 4\%$).

10. Mit steigender Frequenz fällt die Permeabilität ab, unter gleichzeitigem Ansteigen des magnetischen Verlustfaktors. Dieser scheint bei ca. 3200 MHz seinen Höchstwert erreicht zu haben. Vgl. bei Birks, l.c. Die Dielektrizitätskonstante fällt mit steigender Frequenz geringer ab und der dielektrische Verlustfaktor zeigt keinen stetigen Verlauf.

11. Eine Vergrößerung des dielektrischen Verlustfaktors von γ-Fe_2O_3-Präparaten ohne nennenswerte Erhöhung der Dielektrizitätskonstante wurde durch Adsorption von organischen Stoffen und nachfolgendes Erhitzen erreicht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Gustav F. Hüttig sowie Herrn Professor Dr. Ing. habil. E. Flegler für ihre vielseitige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die elektrische Leitfähigkeit fester Dispersoide

Von Rudolf Auerbach (Neumünster in Holstein)

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 18. November 1948)

Die technische Problemstellung, durch Mischung Widerstände aus pulverförmigen Leitern und isolierenden Bindemitteln herzustellen, gab wiederholt Veranlassung zur Untersuchung solcher Systeme. Von den hierbei in Frage kommenden Stoffen interessieren vor allem solche mit einem nichtleitenden Dispersionsmittel und einem Leiter oder Halbleiter als disperse Phase. Vor allem war es Graphit, der dank seiner besonderen elektrischen Eigenschaften und seines geringen Preises wegen in allen möglichen Kombinationen mit anorganischen oder organischen Bindemitteln herangezogen wurde.

Bei derartigen Mischungen überlagern sich die elektrischen Eigenschaften des Dispersionsmittels mit denjenigen der dispersen Phase, bei letzterer wiederum diejenigen ihrer Masse mit den oftmals ganz andersartigen ihrer Oberfläche. Es ist daher kein Wunder, wenn solche Systeme je nach ihrem physikalisch-chemischen Aufbau eine ungewöhnliche Mannigfaltigkeit in ihrem elektrischen Verhalten aufweisen. Unter ihnen findet man Widerstände größter Spannungsabhängigkeit, Druck- oder Richtungsabhängigkeit, ferner große Temperaturabhängigkeiten beiderlei Vorzeichens etc. Gerade die Abweichungen vom normalen Verhalten eines Ohmschen Widerstandes bedingen in manchen Fällen die wesentlichste Voraussetzung ihrer Anwendung, in anderen Fällen allerdings — sobald man auf konstantes Ohmsches Verhalten ausgeht — umgekehrt die größten technischen Schwierigkeiten.

Ihr elektrisches Verhalten ähnelt in auffälliger Weise dem hydrodynamischen Verhalten solvatisierter Kolloide[1]). Wie dort fin-

[1]) R. Auerbach, Z. Physik **66**, 499 (1930).

den wir neben Temperaturhysteresis auch Alterung, Vorbehandlung, Feldstärke etc. als ungewöhnliche aber höchst einflußreiche Variable.

In scharfem Gegensatz zu diesen „dispersen Halbleitern" werden oftmals bestimmte „homogene" Systeme als die eigentlichen Halbleiter genannt. Auch diesen sind viele elektrische Anomalien eigen. Nach der Gudden-Wagnerschen Theorie[2]) beruht deren elektrisches Verhalten auf der Existenz von Störstellen im Kristallgitter. Dabei handelt es sich entweder um eine Elektronen-Ueberschuß- oder um eine Elektronen-Ersatzleitung, deren Wert in beiden Fällen das Vielfache der eigentlichen Ionenleitung des Gitters ausmachen kann.

Man sollte jedoch keinen so scharfen Trennungsstrich zwischen dispersen und homogenen Halbleitern machen, denn abgesehen von vielen gemeinsamen elektrischen Eigentümlichkeiten charakterisiert gerade die Erkenntnis ihres Aufbaues auch die homogenen Halbleiter als „Isokolloide" bzw. „Isodispersoide", d. h. als solche Systeme, bei denen sich Dispersionsmittel und disperse Phase chemisch-analytisch nicht oder nur wenig voneinander unterscheiden. Die beiden Möglichkeiten der Leitfähigkeits-Anomalien ergeben sich aus der Alternative, ob die „disperse Phase" den besser leitenden oder den schlechter leitenden Anteil darstellt.

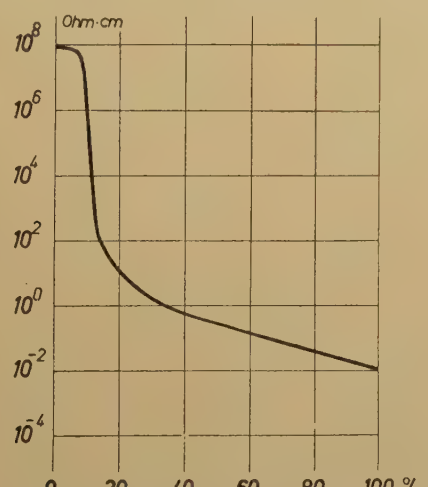


Abb. 1 Widerstand einer Graphit-Zement-Mischung in Abhängigkeit der Graphit-Konzentration

Wenden wir uns zunächst einer typischen Leitfähigkeits-Konzentrations-Funktion zu z. B. derjenigen einer Graphit-Zement-Mischung. Abb. 1 zeigt den charakteristischen Verlauf derselben, wobei der spezifische Widerstand (Ohm. cm) in Abhängigkeit der Zusammensetzung (% Graphit) aufgetragen ist. Bei kleinen Konzentrationen an dispersem Leiter verringert sich der spezifische Widerstand des Systems nur wenig. Es folgt dann ein enges Konzentrations-Intervall, innerhalb dessen sich der spezifische Widerstand — je nach dem Dispersionsmittel — um 6 bis 12 Dezimalen verringert, um dann bei weiterer Konzentrationssteigerung allmählich auf den Wert des reinen Leitermaterials zu fallen. Es hängt vorwiegend von dem spezifischen Widerstand des Dispersionsmittels ab, wie groß der Abfall dieses Wertes im kritischen Konzentrations-Intervall ist. Bei gleichem Kurven-Charakter beginnt dieser im Falle des Zementes als Bindemittel bei ca. 10^8 Ohm. cm, während er beispielsweise im Falle von Paraffin als Bindemittel bei ca. 10^{16} Ohm. cm beginnt.

Von besonderem Interesse ist das Gebiet der großen Widerstandsänderung, einmal wegen seiner elektrischen Eigentümlichkeiten und zum anderen bezüglich seiner Lage. Je nach Art des dispersen Leiters liegt das Gebiet der „Wendepunkts-Konzentration" bei sehr verschiedenen Absolutwerten (1...50%). Auch bei scheinbar sehr ähnlich zusammengesetzten Systemen z. B. bei verschiedenen Korngrößen derselben Graphitsorte erhält man verschiedene Wendepunkts-Konzentrationen. Es zeigt sich, daß diese durch das Sedimentvolumen der dispersen Phase maßgebend beeinflußt werden. Relative Werte desselben erhält man z. B. durch Vergleich der Sedimenthöhen gleicher Mengen in Azeton. Sobald nämlich die Konzentration der — elektrisch leitenden — dispersen Phase soweit gesteigert ist, daß ihr Sedimentvolum dem Gesamtvolumen des Systems gleichkommt, beginnt das Gebiet der starken Widerstandsverringerung: Die disperse Phase bedingt dann elektrisch einen „Kurzschluß", der je nach Größe ihres „Kontaktwiderstandes" bei weitersteigender Konzentration mehr oder weniger schnell und asymptotisch den Widerstandswert des reinen Leiters erreichen läßt.

Ein besonders demonstratives Beispiel für den Einfluß des Sedimentvolumens bietet der Vergleich zweier Meßreihen mit Ruß bzw. Graphit als disperse Leiter und Zement als Bindemittel (Abb. 2). Der verwendete Gasruß mit seinem gegenüber Graphit sehr viel größerem Sedimentvolumen bedingt bereits in kleinen Konzentrationen (ca. 1%)

[2]) B. Gudden, Erg. exakt. Naturwiss. **13**, 223 (1934).

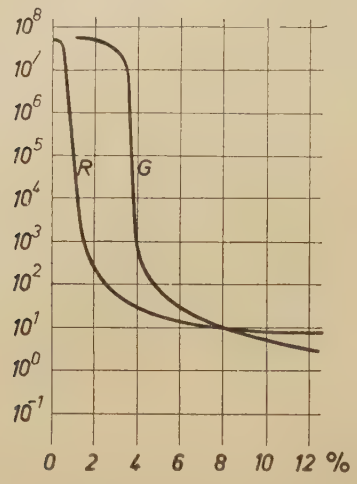


Abb. 2 Widerstand einer Ruß- bzw. Graphit-Mischung in Abhängigkeit der Konzentration

eine starke Herabsetzung des Widerstandes der Mischung, während der benutzte Graphit dasselbe erst in einer ca. vierfach größeren Konzentration erreicht. Auf diese Weise entsteht ein Konzentrationsbereich (1...4%), innerhalb dessen die Rußmischungen mehr als 10000 mal besser leiten als gleichkonzentrierte Graphitmischungen, obwohl doch der spezifische Widerstand von reinem Ruß sehr viel größer ist als der von reinem Graphit! Erst bei einer höheren Konzentration (8%) — jenseits des Wendepunktes der Graphit-Serie — überschneiden sich beide Kurven, und diejenige der Graphitmischungen verläuft nunmehr entsprechend ihrem geringeren Endwiderstand unter derjenigen der Rußmischungen.

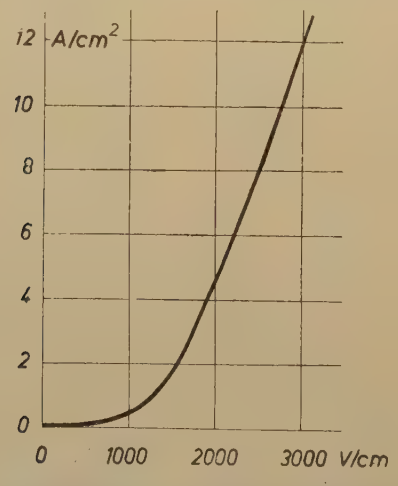


Abb. 3 Strom-Spannungs-Charakteristik eines Überspannungsableiters (Siliziumkarbid mit keramischem Bindemittel)

Eine auffallende Erscheinung im Bereich der großen Widerstandsänderung dieser Mischungen ist ihre sogenannte Spannungsabhängigkeit. Die Stromstärke bzw. die Stromdichte nimmt nicht mehr proportional mit der Spannung bzw. Feldstärke zu, sondern exponentiell, wie Abb. 3 an dem Beispiel eines technischen Ueberspannungsableiters (Siliziumkarbid mit keramischer Bindung) bei Stoßbelastung zeigt. Dieser Effekt hat in Bezug auf den Exponenten ein Maximum in der Nähe der Wendepunkts-Konzentration und nimmt beiderseitig derselben ab, um einem normalen, d. h. dem Ohmschen Gesetz entsprechenden Verhalten Platz zu machen. Die Erscheinung ist nicht thermisch durch einen großen negativen Temperaturkoeffizienten — den viele derartige Stoffe außerdem haben — bedingt, sondern tritt praktisch trägheitslos auch bei kleinen Belastungen und bei Stoßbeanspruchung (Blitz) auf.

Die Exponenten, deren Wert man aus der Strom-Spannungs-Charakteristik ermittelt (Neigung der Geraden im logarithmischen Netz), sind über einen großen Strom-Spannungs-Bereich nahezu konstant und haben je nach der Zusammensetzung des Systems maximale Werte von über 1 bis 5. Nur bei kleinen Feldstärken verringert sich oftmals der Exponent solcher Mischungen bis auf 1, d. h. dem Ohmschen Gesetz entsprechend.

Man kann deshalb im Gebiet der Spannungsabhängigkeit auch nicht von einem definierten Wert des spezifischen Widerstandes sprechen, sondern muß eine Funktion (mit mindestens zwei Konstanten) an dessen Stelle setzen. Die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve gilt daher nur für eine bestimmte willkürliche Feldstärke. An ihrer Stelle müßte eine Kurvenschar gemäß schematischer Abb. 4

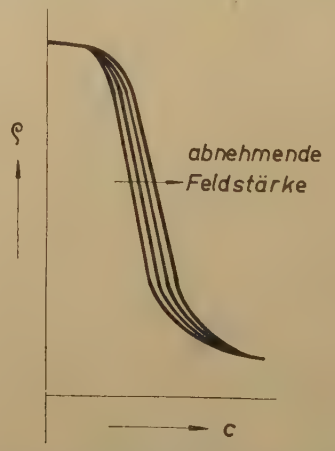


Abb. 4 Widerstand in Abhängigkeit der Leiter-Konzentration Parameter: Feldstärke. Schematisch

treten, deren Parameter die Feldstärke innerhalb der Grenzen 0 und ∞ sind. Eine analoge Ueberlegung gilt für die Werte des Exponenten.

Zwischen der Größe der Spannungsabhängigkeit und der Konzentration des Wendepunktes verschiedener Stoffe scheint ein Zusammenhang zu existieren: Je kleiner die Konzentration des Wendepunktes einer Mischungsreihe ist, um so kleiner ist auch der Wert des maximal auftretenden Exponenten dieser Reihe, und um so absolut schmäler ist der Konzentrations-Bereich, innerhalb dessen sich der Widerstandsabfall vollzieht. Umgekehrt, liegt der Wendepunkt der Widerstands-Konzentrations-Funktion eines Stoffes bei höheren Konzentrationen desselben, so erreicht der Exponent der Strom-Spannungs-Charakteristik in diesem Gebiet auch höhere Werte, während ihre Widerstands-Kurve flacher zur Abszisse verläuft. M. a. W. disperse Phasen mit großem spezifischen Sedimentvolumen haben eine kleine Wendepunkts-Konzentration mit nur geringer Spannungsabhängigkeit und umgekehrt.

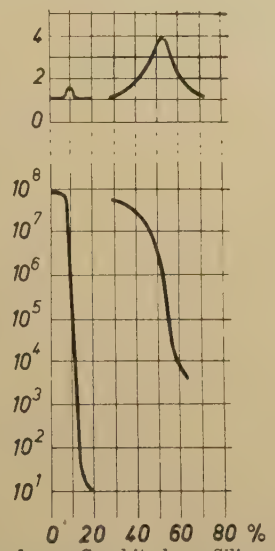


Abb. 5 Widerstand von Graphit- bzw. Silizumkarbid-Zement-Mischungen in Abhängigkeit der Konzentration. Darüber: Dazugehörige Exponenten der Strom-Spannungs-Funktion

Während die in Abb. 2 demonstrierten Ruß- bzw. Graphit-Serien maximale Exponenten von 1,1 beim Ruß und 1,3 beim Graphit aufweisen, bei einer Wendepunkts-Konzentration von 1 bzw. 4%, ist in Abb. 5 neben einem weiteren Graphitpräparat „für galvanoplastische Zwecke" das Beispiel eines technisch viel (für Ueberspannungsableiter) angewandten Systems wiedergegeben. Als disperse Phase dient in diesem Falle eine Mischung von Siliziumkarbid mit Graphit, als Bindemittel wiederum Zement. Neben den beiden Widerstands-Funktionen ist in der Abb. 5 auch der Verlauf der Exponenten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgeführt. Die Siliziumkarbid-Mischung mit einer Wendepunkts-Konzentration von über 50% hat dort einen Exponenten von ca. 4, das Graphitpräparat bei 10% einen Exponenten von nur 1,6.

Während im Vorangehenden der empirische Tatbestand und einige Regeln über die Eigenschaften spannungsabhängiger Widerstände gegeben wurden, ist eine umfassende Theorie der Erscheinungen z. Z. noch nicht möglich. Das Gebiet der großen Spannungsabhängigkeit ist — wie wir weiter unten sehen werden — bei geeigneten Dispersionsmitteln auch ein Gebiet größter Druckabhängigkeit. Man könnte also dazu neigen, elektrostriktive Kräfte im kritischen Konzentrationsgebiet für die Spannungsabhängigkeit verantwortlich zu machen, jedoch zeigen einfache Versuche, daß solche mindestens bei keramischen und ähnlichen Bindemitteln nicht in Frage kommen können. Es muß vielmehr eine spezielle Charakteristik des Stromdurchganges durch eine Vielzahl dünner dielektrischer Schichten für das Verhalten verantwortlich gemacht werden, sei es, daß es sich bei den Schichten um isolierende Oberflächenhäute der dispersen Phase (SiO_2 bei SiC, Al_2O_3 bei Al etc.), sei es, daß es sich um Schichten des Bindemittels selbst handelt. Umfangreiches Versuchsmaterial über Siliziumkarbid-Widerstände haben A. Gantenheim[3]) sowie A. Braun und G. Busch[4]) zusammengestellt und zu früheren Theorien kritisch Stellung genommen. Bemerkenswert sind die praktischen Fortschritte der Schweizer Forscher bezüglich der Belastbarkeit spannungsabhängiger Widerstände, hervorgerufen durch Imprägnierung derselben mit verschiedenen organischen Stoffen. Die Strom-Spannungs-Charakteristik wird dabei nicht verändert.

Spannungsabhängige Widerstände haben viele Anwendungen gefunden: In der Starkstromtechnik vor allem als Ueberspannungsableiter, in der Schwachstromtechnik in Regel- und Modulations-Schaltungen. In den meisten Fällen sind hohe Exponenten erwünscht. Wenn auch die Erscheinung der Spannungsabhängigkeit außerordentlich verbreitet ist, so trifft man doch meistens nur niedrige Exponenten z. B. um 1,5 an. Diese sind aber einerseits zu klein, um Material z. B. für Ueberspannungsableiter zu geben, andererseits zu groß, um als konstantes Widerstandsmaterial dienen zu können.

[3]) A. Gantenheim, Bull. Ass. Suisse Electriciens. **32**, 695 (1941).
[4]) A. Braun u. G. Busch, Helv. physica Acta **15**, 571 (1942).

Eine weitere Eigentümlichkeit vieler derartiger Systeme ist die Druckabhängigkeit ihres Widerstandes. Diese ist besonders dann ausgeprägt, wenn das Dispersionsmittel sehr kompressibel ist, oder wenn der Widerstand der dispersen Phase vorwiegend in ihrer Grenzfläche als „Kontaktwiderstand" lokalisiert ist. Das Kohlekörner-Mikrofon und der aus einem Paket Graphit-Platten bestehende variable Widerstand in den Kohledruckreglern sind die bekanntesten technischen Beispiele hierfür.

In Mischungsreihen variierender Konzentration z. B. von Graphit mit pulverförmigen Quarz oder anderen nichtleitenden Pulvern tritt ebenfalls das enge Gebiet einer großen Widerstandsänderung auf. Hier zeichnet sich dieses auch durch ein scharf ausgeprägtes Maximum der Druckabhängigkeit aus. Durch eine gegebene Druckeinwirkung wird eine größtmögliche Zahl disperser „Kontakte" geschlossen bzw. bei Entlastung geöffnet.

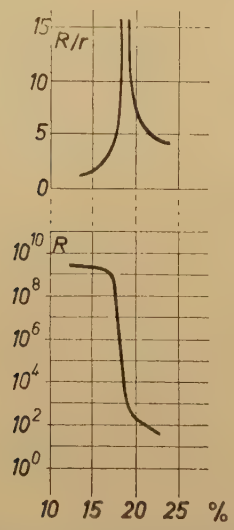


Abb. 6 Widerstand von pulverförmigen Graphit-Talcum-Mischungen in Abhängigkeit der Graphit-Konzentration. Darüber: Druckabhängigkeit derselben

Abb. 6 zeigt ein derartiges Beispiel der Druckabhängigkeit bei einer pulverförmigen Graphit-Talcum-Mischung. Gemessen wurden die Widerstände R bei 1 kg und r bei 5 kg Belastung. Der Querschnitt des Widerstandes betrug 20 cm^2 und die Feldstärke 1 V/cm. Im Gebiet des großen Widerstandsabfalls — in diesem Falle bei ca. 18% Graphit — ist ein starkes Maximum der Druckabhängigkeit vorhanden, als deren Maßstab das Verhältnis R:r gewählt wurde.

Nicht weniger interessant als Spannungs- und Druckabhängigkeiten ist der Temperaturkoeffizient von Widerständen mit dispersen Leitern. Solange das Dispersionsmittel fest ist, macht sich besonders seine thermische Ausdehnung auf die Veränderung der Leitfähigkeit geltend. Ist jene groß, so vergrößern sich entsprechend die gegenseitigen Abstände der dispersen Leiter mit steigender Temperatur, und der Widerstand nimmt zu. Die thermische Ausdehnung der dispersen Phase wirkt in entgegengesetztem Sinne. Daneben überlagern sich die Temperaturkoeffizienten der benutzten Materialien als solche. Fängt das Dispersionsmittel an zu erweichen, so fällt der Widerstand der Masse stark — vielleicht infolge elektrostriktiver Kräfte zwischen den leitenden Teilchen.

Die Zunahme des Widerstandes z. B. einer Wachs-Graphit-Mischung mit steigender Temperatur kann weit über 10% pro Grad betragen, verringert sich dann mit weitersteigender Temperatur, um schließlich in der Nähe des Erweichungspunktes einem negativen Temperaturkoeffizienten Platz zu machen. Ueber größere Temperaturgebiete hinweg ergeben sich starke Hysteresisschleifen.

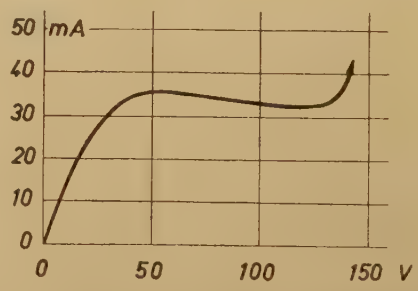


Abb. 7 Stationäre Strom-Spannungs-Charakteristik einer Graphit-Schwefel-Mischung

Die stationären Strom-Spannungs-Charakteristiken derartiger Mischungen haben dadurch einen Verlauf z. B. entsprechend Abbildung 7 (Schwefel-Graphit-Mischung) oder noch extremer gemäß Abb. 8 (Carnaubawachs-Graphit-Mischung). Sie erscheinen geeignet, in Regel- u. a. Schaltungen Anwendung zu finden, vorausgesetzt, daß diese Stoffe mit reproduzierbaren Eigenschaften fabriziert werden können. — In Kombination mit Spannungsabhängigkeit kann dann die in Abb. 9 wiedergegebene stationäre Widerstands-Spannungs-Charakteristik mit einem Minimum resultieren. Dieser ebenfalls an der Schwefel-Graphit-Mischung beobachtete Effekt wird infolge Ueberkompensation der Spannungsabhängigkeit durch die bei höheren Werten thermisch bedingte Widerstandszunahme hervorgerufen.

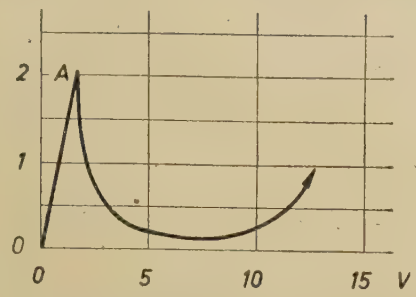


Abb. 8 Stationäre Strom-Spannungs-Charakteristik einer Graphit-Carnaubawachs-Mischung

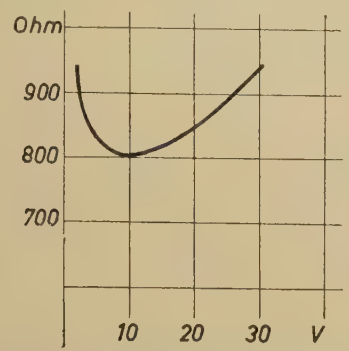


Abb. 9 Stationäre Widerstands-Spannungs-Charakteristik einer Graphit-Schwefel-Mischung

Zum Schluß sei noch auf das Gebiet der Trockengleichrichter eingegangen. Sie gehören zunächst im Sinne der Auffassung solcher Halbleiter als „Isodispersoide" hierher, abgesehen davon, daß viele ihrer charakteristischen Eigenschaften in der Grenzfläche lokalisiert sind (Wo. Ostwald)[5]). Endlich lassen sich auch Mischungen von Leitern und Nichtleitern mit gleichrichterähnlichen Eigenschaften herstellen, indem man diese unter Strom „formiert". So kann man durch Pressen in der Wärme Widerstände z. B. aus α-Nitronaphthalin als Bindemittel und Graphit als leitende disperse Phase herstellen. Diese zeigen in jungfräulichem Zustande zunächst keinerlei Gleichrichter-Effekt. Behandelt man jedoch einen solchen Widerstand mit Gleichstrom bis zum beginnenden Erweichen durch die Joulesche Wärme, und läßt ihn unter entsprechend verringerter Gleichspannung wieder abkühlen, so zeigt er eine richtungsabhängige Leitfähigkeit. Die primäre Erwärmung kann dabei durch eine beliebige andere Heizquelle erfolgen. Durch die Formierung beim Abkühlen ist das Dispersionsmittel orientiert und verursacht dadurch ein Verhalten der Widerstandsmasse, wie es Abb. 10 zeigt. Dort ist die Stromstärke in

[5]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **51**, 370 (1930); Kolloid.-Beih. **32**, 1 (1930).

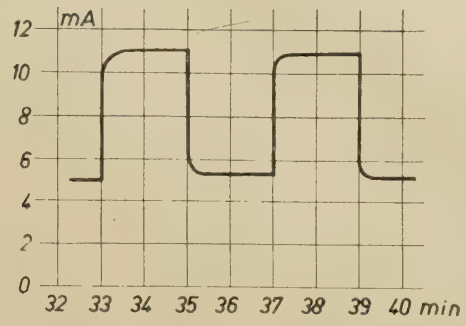


Abb. 10 Zeitlicher Stromverlauf einer formierten Graphit-Nitronaphthalin-Mischung bei alternierendem Umpolen

Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben, wobei die Stromquelle (1 V) jeweils nach zwei Minuten umgepolt wurde. Die Widerstandswerte in beiden Richtungen unterscheiden sich um mehr als 100%. Eine Polarisations-EMK konnte nicht festgestellt werden. Inwieweit das Dipolmoment des Dispersionsmittels für diesen Effekt maßgebend ist, muß noch untersucht werden. Ein hohes Moment scheint eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für diese Erscheinung zu sein. So läßt sich der dipolfreie Schwefel auch nicht formieren, während Carnaubawachs und 1,8-Dinitronaphthalin mit Graphit richtungsabhängige Widerstände ergeben. Dagegen konnte bis jetzt beim p-Nitroanilin trotz seines hohen Momentes keine diesbezügliche Erscheinung gefunden werden[6]).

Wenn das beschriebene Verhalten eines formierten Nitronaphthalin-Graphit-Widerstandes auch noch weit entfernt von demjenigen z. B. eines guten Kupferoxydul-Gleichrichters ist, so ist der Effekt doch eindeutig genug, um einen Hinweis auf den Aufbau und die eventuellen Verbesserungsmöglichkeiten der technischen Trockengleichrichter zu geben. Außer der elektrischen Formierung können orientierte Schichten durch thermische oder magnetische Formierung, durch topochemische Reaktionen, durch kapillaraktive Ausrichtung oder durch ein vorhandenes Kristallgitter hergestellt werden bzw. bereits vorgebildet sein.

Zusammenfassung

1. Mischungen von dispersen Leitern oder Halbleitern mit isolierenden Bindemitteln zeigen in einem engen Konzentrationsinter-

[6]) Durch ähnliche Formierungsversuche hat A. Meissner (Z. Physik. **65**, 158, 1930), Piezomomente an Asphalt und anderen dielektrischen Filmen erzielen können.

vall Aenderung ihres elektrischen Widerstandes um 6 bis 12 Größenordnungen.

2. Dieser kritische Konzentrationsbereich liegt bei um so kleineren Werten, je größer das spezifische Sedimentvolumen der dispersen Phase ist.

3. In dem kritischen Konzentrationsbereich sind die Widerstände spannungs- und gegegebenenfalls auch druckabhängig.

4. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes derartiger Mischungen kann hohe Werte beiderlei Vorzeichens erreichen und bedingt entsprechend abnorme stationäre Strom-Spannungs-Charakteristiken.

5. Durch Formieren des erstarrenden Dispersionsmittels im elektrischen Felde ergeben sich richtungsabhängige Widerstände.

6. Sogenannte „homogene" Halbleiter können als „Isodispersoide" aufgefaßt werden.

Vorliegende Arbeit wurde 1946/47 in der CSR ausgeführt. Für das Zustandekommen habe ich der Firma Elektrotechnické Závody Křižík, nár. podn. in Prag zu danken.

Berichtigungen

Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Grenzflächenspannung"

Von H. Jebsen-Marwedel

Kolloid-Z. **111**, 51 (1948)

Versehentlich wurde die Abbildung 7 kopfstehend wiedergegeben. Sie muß, um richtig zu stehen, um 180 Grad gedreht werden.

Zur Frage der Kavitation

Von H. Umstätter, Kolloid-Z. **110**, 153 (1948)

Abb. 6. Der in Klammern gesetzte Teil der Legende („der zwischen den gestrichelten Linien liegende geradlinige Ast wurde zur Berechnung der Elastizität verwendet") gehört zu Abb. 7.

Zur Kinetik präkristalliner Phasen

Von H. Umstätter, Kolloid-Z. **110**, 211 (1948)

Formel (4) auf Seite 212 muß lauten:

$$\frac{a_t}{a_{t+T}} = \frac{a_a \sin w t\, e^{-\delta t}}{a_0 \sin w(t+T) e^{-\delta(t+T)}}$$

In Formel (6) ist die absolute Temperatur zum Unterschied gegen die Schwingungsdauer mit T' bezeichnet:

$$\vartheta = Q/R\,T'$$

Formel (7) lautet:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{a_a \sin w t \exp\left(\frac{Q}{R\,T'}\sqrt{1+\left(\frac{Q}{2\pi R\,T'}\right)^2}\right)}{a_0 \sin w\left(t+T\sqrt{1+\left(\frac{Q}{2\pi R\,T'}\right)^2}\right)}$$

Formel (8) wird:

$$\ln \eta/\eta' = Q/R\,T'$$

und ebenso einige Zeilen weiter:

$$Q/R\,T' = T/2$$

Zur Theorie des Filtereffektes

Von H. Umstätter, H. Flaschka und H. Völker, Kolloid-Z. **110**, 214 (1948)

Auf Seite 214 hat η die Dimension:

$$g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$$

In Formel (4) bedeutet ρ die Dichte.

Formel (8) Seite 218 lautet:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{a\,r^2 \pi\, p}{8L\eta \exp[2\Omega M/r\rho\sigma RT']\{\tau/t+1+(^1/\ln t/\tau - \tau/t-1)e^{-t/\tau}\}}$$

Bücherbesprechungen

Contribution to the physics of cellulose fibres. (A study in sorption density, refraktive power and orientation). Beitrag zur Physik der Zellulosefasern. Von P. H. Hermans-Utrecht. 221 Seiten mit 58 Abbildungen und 45 Tabellen. (Amsterdam, Brüssel, London und New York 1946, Elsevier Publishing Company).

Unter denjenigen Namen, die mit wichtigen Ergebnissen und Fortschritten auf dem Gebiete der Kunstfasern in neuester Zeit verbunden sind, ist vor allem der des Verfassers des vorliegenden Buches zu nennen. Das Buch erschien im Rahmen einer Serie, in der die in Holland während der Zeit des 2. Weltkrieges auf den verschiedensten Gebieten gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnissen zusammengestellt sind. Es ist ein erfreulicher Beweis dafür, wie der Idealismus eines Forschers sich auch unter widrigsten Umständen, wie sie die unglücklichen, politischen Verwirrungen in den vergangenen Jahren mit sich brachten, behauptet und durchsetzt. Möge die Buchserie zugleich einen Baustein auf dem Weg zur Wiederherstellung internationaler Verbindungen werden, ohne die die freie Weiterentwicklung der Forschung und Kultur heute nicht mehr denkbar ist.

Das Buch stellt nicht nur einen Überblick über die in den letzten Jahren vom Verfasser und seinen Mitarbeitern schon veröffentlichten — zum Teil sogar in der „Kolloid-Zeitschrift" — grundlegenden Arbeiten dar, sondern es enthält darüber hinaus viele bisher noch nicht publizierte Versuche und Überlegungen auf dem Gebiete der Zellulose-Fasern.

Ausgehend von den bekannten und erfolgreichen Untersuchungen an „Modellfäden" werden zunächst wichtige Fragen der Sorption, insbesondere von Wasser, der Dichte und der optischen Eigenschaften — der Refraktion und der Doppelbrechung als Maß für mittlere Ordnung — behandelt. Ein Kapitel über die Röntgenstreuung und die Ermittlung von amorphem und kristallinem Anteil folgt.

Der letzte Abschnitt behandelt experimentelle Methodik, bei der größtenteils erfolgreich neue Wege gezeigt werden oder an alten Verfahren wesentliche Verbesserungen angebracht werden.

Obwohl in dem Buch nur von Zellulose-Fasern die Rede ist, werden zahlreiche Ergebnisse auch auf Verhältnisse bei anderen Faserstoffen anwendbar sein. Jeder, der sich mit Faserstruktur im allgemeinen beschäftigt, kann aus ihm mannigfache Anregungen schöpfen. Hat doch gerade der Verfasser selbst seit je zu zeigen versucht, daß sich Substanzen vom Typ der Zellulose quantitativ vielleicht anders verhalten als andere makromolekulare Systeme, daß qualitativ jedoch alle Fadenmolekülpolymerisate wesentliche gemeinsame Züge aufweisen. Der stark kristalline und der völlig amorphe Zustand stellen eben nur zwei extreme Möglichkeiten der Existenz bei festen Linearkolloiden dar. Man kann mit geeigneten Mitteln beide Zustände einander annähern, z. B. durch Quellung. Gewisse Züge der Kuhnschen Theorie der Kautschukelastizität werden damit auch auf die Zellulose übertragbar und werfen Licht z. B. auf den Mechanismus der Orientierung bei Verstreckung.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auch dem unterschiedlichen Verhalten von natürlichen und synthetischen Zellulosefasern im Zusammenhang mit den Ordnungsstrukturen gewidmet. Hierzu gab die Gewinnung eines analogen Meßmaterials bei synthetischen Fasern Anlaß, das zum Vergleich mit dem an natürlichen Fasern vorliegenden Material (vor allem aus kanadischen und amerikanischen Forschungen) anregte.

Das Buch stellt jedenfalls für die in ihm speziell behandelten Fragen einen sehr wertvollen Beitrag zur Physik der Zellulose und zur Faserforschung im allgemeinen dar. Man kann nur wünschen, daß der Verfasser und seine Mitarbeiter noch weiterhin die beschrittenen Wege erfolgreich fortsetzen können.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Physical chemistry of cells and tissues. (Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe). Von R. Höber-Pennsylvania, unter Mitarbeit von D. I. Hitchcook-New Haven, J. B. Batemann-Rochester, D. R. Goddard-Philadelphia und W. O. Fenn-Rochester. XIII/676 Seiten mit 70 Abbildungen. (Philadelphia und Toronto 1945, The Blakiston Company). Preis gebunden $ 9.00.

Seit 1902 hat Höber in immer kürzeren Zeitabständen zu einem dickbandig gewordenen Standardwerk immer erneut „die jungen Keime (der physikalischen Chemie) ins rechte Licht gesetzt, in dem sie sich fortentwickeln" konnten. In der letzten deutschen Bearbeitung (1926) klagt er, wie es immer schwerer geworden sei, allein bis in Einzelheiten das weite Gebiet vorzuführen. Bei der nun vorliegenden „Physiologie als Zweig der physikalischen Chemie" hat er sich — übrigens mit wirklich glücklicher Hand hinsichtlich der Auswahl — Mitarbeiter gesucht, und so ist es schon deswegen ein ganz neues Buch geworden. Aber auch die Entwicklung der physikalischen Chemie seit der letzten Auflage, neue Strömungen und gar manches umstürzende neue Ergebnis geben der Disziplin heute sowieso ein völlig neues Gesicht. Das zeigen hier schon die beiden ersten Abteilungen des Buches, in denen Hitchcock ausgewählte Grundlagen der physikalischen Chemie (Diffusion in Lösungen, Reaktionsgeschwindigkeit und Enzymwirkung, Grundlagen der Thermodynamik, elektromotorische Kräfte u. a.), Batemann die Makromolekeln zugleich in ihrer Bedeutung für die lebende Materie (interatomare und -molekulare Kräfte, Makromolekeln in Lösung, in Fasern, Filmen und Membranen) behandeln. Weniger noch als beim „alten Höber" sind diese Kapitel als erste Einführung in das Gebiet gedacht. Vielmehr wird die Vertrautheit mit den hauptsächlichen Gesetzmäßigkeiten bereits vorausgesetzt und werden anzuwendende nur ins Gedächtnis zurückgerufen. Dann aber stellen die Ausführungen — und dasselbe gilt für die gleich zu besprechenden anderen Hauptteile — in ihrer Prägnanz und Übersichtlichkeit, ihrer Materialfülle, dem Reichtum herangezogener Literatur (für die letzten 15 Jahre freilich ganz besonders der bei uns übersehenen Amerikas) und ihrer inneren Geschlossenheit kleine Meisterstücke dar und bieten eine kaum je versagende Fundgrube für Anregungen zu eigenen Zielsetzungen, welche die Disziplin weiter vorwärtszutreiben hervorragend geeignet sein dürften. Das gilt auch für viele insonderheit kolloidchemische Fragestellungen, ohne daß wir hier des begrenzten Raumes wegen näher darauf eingehen könnten. Die folgenden 6 Abteilungen, welche speziell den physiologischen Anwendungen gewidmet sind, werden mit hübsch zusammengefaßten Vorbemerkungen Höbers eingeleitet. Er sieht im Protoplasma eine chemodynamische Maschine mit submikroskopischer (leptonischer) Struktur, deren gesteigerte Flächenausbreitung optimal die erforderlichen Adsorptionskatalysen gewährleistet. Weiter behandelt Höber selber Eigenschaften und Architektur der Protoplastenoberfläche (hier vor allem das Permeabilitätsproblem) und den Einfluß extrazellulärer Faktoren (Ionen, elektrokinetische und thermodynamische Potentiale, ihre ionale Beeinflussung, ferner sehr auch den Kolloidchemiker angehende Modellversuche, sowie schließlich das Narkoseproblem) auf die Zelltätigkeit. In je einer weiteren Abteilung werden dann von Goddard die Atmung (unter Berücksichtigung der Fortschritte auf dem Gebiete zumal in den beiden letzten Jahrzehnten), von Fenn die Kontraktilität (ganz besonders der Muskeln, ebenfalls dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens angepaßt) abgehandelt, und Höber selbst verdanken wir endlich die aus vielen seiner Arbeiten und reichen Erfahrungen erwachsene Bearbeitung der Physiologie des Stoff- und Energiewechsels vom Standpunkte der physikalischen Chemie. Seine von früher bekannte Unterscheidung von passivem Eindringen und aktiver Aufnahme von Stoffen wird

hier auf die Vorgänge bei der Nahrungsaufnahme und bei der Bildung von Urin, den Verdauungssäften und Körperflüssigkeiten usw. angewandt. Über das ganze Buch verstreut findet der Kolloidchemiker die ihn angehenden Kapitel; aber so wird er veranlaßt, sein Gebiet einmal im Rahmen physiko-chemischer Physiologie zu betrachten. Daß in der angeführten Literatur — zumal der letzten Jahrzehnte — die den Verfassern nähere der amerikanischen Forschung stark in den Vordergrund rückt, macht das Buch gerade auch bei uns in Westeuropa nach der langen Trennung von der Welt so wertvoll; daß dem gegenüber viele unserer Arbeiten unerwähnt geblieben sind und vielleicht aus Unkenntnis bleiben mußten, fällt weniger ins Gewicht. Wohl mehr als kleiner Schönheitsfehler fällt auf, daß die beiden Ostwald (Wi. und Wo.) nicht voneinander geschieden bleiben, vielleicht überhaupt etwas zu kurz weggekommen sind. Aber solche kleinen Unebenheiten können den hervorragenden Nutzen der umfassenden Bearbeitung nicht wesentlich herabsetzen. Es tritt nur der Wunsch hervor, daß wir bald auch wieder bei uns derartig nutzbringende und dazu gleich hervorragend ausgestattete Lehrbücher für die Hand des Forschers bekommen möchten, wenn wir nicht diese Bücher von drüben selber erwerben können. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Experiments in colloid chemistry. (Kolloidchemische Experimente). Von E. A. Hauser und J. E. Lynn-Cambridge. XII/178 Seiten mit 70 Abbildungen und 13 Tafeln. (New York und London 1940, McGraw-Hill Book Company).

Wie die Verf. betonen, ist bei naturwissenschaftlicher Forschung die Wichtigkeit des experimentellen Beweises evident. Dies gilt umsomehr für ein Gebiet wie das der kolloiden Phänomene, das schon wegen der Schwierigkeit des exakten Experimentes so lange in Dunkel gehüllt blieb.

Die Verf. haben es unternommen, mehr als 200 Versuche, die zur Vorführung in einem größeren Kreise geeignet sind, zusammenzustellen, Versuche aus allen Gebieten der klassischen Kolloidik. Die meisten davon lassen sich mit einfachsten oder einfachen Mitteln durchführen, da eben aus diesem Grunde mehr die qualitative als die einen größeren Aufwand erfordernde quantitative Seite betont wurde. So soll dem immer stärker wachsenden Interesse und der steigenden Bedeutung der Kolloidik für Wissenschaft und Industrie durch einfache Anleitung zu experimentellen Vorlesungen neuer Ansporn gegeben werden. Es ist klar, daß das Buch ebenso als Anweisung für praktische Übungen und zum Selbstunterricht dienen kann.

In 14 Kapiteln durchwandert der Leser das gesamte Gebiet der kolloiden Erscheinungen. Nach einem einleitenden Kapitel über historische Experimente, durch die man erfährt, daß zum mindesten schon im 17. Jahrhundert kolloide Rezepte existierten, ohne daß man natürlich seinerzeit die hinter diesen Dingen stehende ungeheure Mannigfaltigkeit der kolloiden Erscheinungswelt ahnen konnte (Tusche und Tinte waren ja sogar schon den Chinesen und Aegyptern bekannt) folgt die Beschreibung der Herstellungsarten kolloider Systeme. Dann werden Dialyse, elektrokinetische Erscheinungen, Oberflächenphänomene, zu denen die Adsorption und die Oberflächenfilme gerechnet werden, Koagulation und Dissolution, Schutzwirkung und Sensibilisierung behandelt. Den verschiedensten optischen Eigenschaften, Dunkelfeldbetrachtung, Brownscher Bewegung usw., den an Gelen — hier im wesentlichen nichtorganischen — beobachteten Sonderheiten, wie z. B. Thixotropie, Dilatancy, Synärese etc., Emulsionen und ihre Herstellung und Zerstörung sind weitere besondere Kapitel gewidmet. Es folgen die Behandlung der Viskosität und einige ihrer auffälligen Grundphänomene und die Frage der Teilchengrößenbestimmung. Ein Kapitel ist dem Kautschuk als Demonstrationssystem, gleichsam als Beispiel für die hochmolekularen Substanzen gewidmet. Und schließlich werden im 15. Kapitel verschiedene nicht in den vorangehenden Rahmen einzuordnende Eigenheiten, Farbeffekte etc. besprochen.

Jedes Kapitel enthält neben den eigentlichen Anweisungen für die Experimente einen erklärenden Zwischentext, in dem die allgemeinen Grundlagen für die betreffenden Experimente kurz wiederholt werden. An allen entsprechenden Stellen finden sich auch Hinweise, Beschreibungen und Skizzen technischer, käuflicher Apparaturen, z. B. von Kolloidmühlen, Dialysatoren. Sehr klare Zeichnungen geben die notwendige Übersicht.

Es ist klar, daß bei der Fülle des Stoffes man nicht von jedem einzelnen Gebiet, z. B. dem der Viskosität, eine auch nur annähernd vollständige Übersicht über die Technik und das Verhalten der Materie erwarten kann. Den Verf. lag ja eben daran, eine Anleitung zu Demonstrationsexperimenten zu geben, die im allgemeinen mit geringen Mitteln und mit größter Sicherheit ausgeführt werden können und dabei alle typischen Eigenschaften des weiten Gebietes der Kolloidik berühren. Diese Absicht muß man als vollkommen gelungen bezeichnen. Kolloide Experimente wurden oft noch für zu diffizil und ungeeignet zur Vorführung gehalten, und es scheint mir gerade instruktiv, daß man sieht, wie bei Einhaltung der nun einmal sehr sauberen Arbeitsbedingungen eine ausreichende Reproduzierbarkeit durchaus erreichbar ist.

Ein Vergleich mit dem klassischen kleinen Praktikum von Wo. Ostwald liegt nahe. Ostwalds Buch ist dem Charakter nach viel stärker ein reines Rezeptbuch, es dürfte eben viel mehr als Anleitung zum eigenen Probieren als zum Demonstrieren gedacht sein. In dieser Hinsicht findet sich ja viel in dem Werk: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Auch fehlen naturgemäß einige in neuerer Zeit aufgekommene Methoden und Experimente, da leider seine letzte Bearbeitung aus dem Jahr 1922 stammt. Die Aufteilung in die einzelnen Kapitel ist ebenfalls anders vorgenommen.

So bietet also das vorliegende Buch eine wertvolle Ergänzung für das Gebiet der Kolloide zu den schon vorliegenden klassischen Werken. Insbesondere aber dürfte es für jeden, der in die Lage kommt, vor einem Hörerkreis auf dem Gebiet der Kolloidik zu experimentieren, ein sehr wertvoller Ratgeber sein.

Die äußere Aufmachung ist entsprechend der vom Verlag McGraw-Hill gewohnten Art in jeder Hinsicht hervorragend.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Colloid Chemistry von Jerome Alexander. Bd. VI. Allgemeine Prinzipien und spezielle Industrien. Synthetische Polymere und Kunstharze. Bearbeitet von W. D. Harkins, E. F. Poncelet, N. D. Coggehall und J. F. Hipple, F. G. Firth, V. K. Zworykin und J. Hillier, E. H. Land und C. D. West, E. A. Hauser und D. S. le Beau, P. H. Emmet, L. H. Flett, A. E. Guttmann, J. Stanley, O. A. Nelson und C. M. Smith, H. V. Welch, E. K. Fischer und D. M. Gans, H. Green und R. N. Weltman, H. A. Braendle, R. Szymanowitz, H. F. Winterkorn, A. M. Gaudin, D. H. Larsen, C. E. Nabuco de Araujo Jr., L. T. Manson und R. W. Stenzel, C. J. Boner, R. S. Dean, L. Weisberg, J. J. Crowe und F. C. Saache, E. I. Valko, R. A. Phair, C. K. Tseng, A. Strobl, F. C. Combes, J. V. N. Dorr und F. P. Lasseter, L. P. Sharples, W. A. Helbig, E. L. Luaces, J. S. Wallerstein und R. T. Alba, J. Alexander, J. Barsha, G. W. Seymour, C. J. Malm und C. R. Fordice, A. E. Young und M. Kin, A. E. Young, S. A. Moss Jr., A. J. Weith, J. A. Kenney, A. F. Randolph, I. Allen Jr. und L. Humphrey, J. L. Amos, J. C. Michalek und C. C. Clark, G. Cc Miller, R. C. Rheinhardt, G. Barsky, D. S. Frederick, J. R. Patterson, A. P. Dunlop und F. N. Peters Jr., A. Pechukas, C. K. Doscher, N. B. Nichols, E. P. Irany, E. G. Rochow und F. C. Norton, F. J. Myers, J. W. Ryznar, J. S. Tinsley, H. V. Dunham, D. G. Carmichael, A. A. Horvath, L. C. Swallen und J. P. Danehy, Ch. B. Hemming. 1182 S. mit über 1000 Abb. (New York, U. S. A. 1946, Verlag Reinhold Publishing Corporation.) Preis geb. Dollar 20.00.

Dieser Band, der dem Andenken der am Weihnachtstag 1945 verstorbenen Gattin des Herausgebers gewidmet ist, schließt das größte und vollständigste Sammelwerk der Kolloidchemie würdig ab. Es würde zu weit führen, die einzelnen Beiträge ausführlich zu besprechen. Mit Ausnahme der Abschnitte über Thixotropie und Latex Technologie, die der bereits bekannten Literatur nicht genügend Rechnung tragen, wird der Leser aus jedem der folgenden Kapitel eine Fülle wertvoller Auskünfte und Überblicke erhalten, die das Lesen dieses monumentalen Werkes für jeden Kolloidchemiker reichlich bezahlt machen werden. Im folgenden sind die dem Besprecher wichtigst erscheinenden Beiträge aufgezählt. Oberflächenadsorption; einige praktische Anwendungen der Elektronenmikroskopie; Kolloidchemie der Tonmineralien: Katalyse: Oberflächenaktive Chemikalien; die Kolloidchemie der Schädlingsbekämpfung; Synthetischer Kautschuk; Kolloider Graphit; Bodenstabilisierung; Erz-Schwimmaufbereitung; Bohrflüssigkeiten in der Erdölindustrie; Kolloidchemie der Wäscherei; die Haut und ihre technologischen Gefahren; Zellulose und darauf aufgebaute Kunstharze; die Kolloidchemie von Nylon und aller anderen wichtigen Kunstharze findet eingehende Behandlung von führenden Fachleuten. — J. Alexander hat mit der Herausgabe dieses Bandes der Kolloidchemie einen großen Dienst erwiesen. Obwohl dieser Band noch unter den Verordnungen der Kriegszeit herauskam, ist Papier und Druck erstklassig.

E. A. Hauser (Cambridge)

Referate

III. Kolloidforschung

Bozo Težak-Zagreb, **Über die Charakterisierung der Fällungsmaxima in spezieller Hinsicht auf die Koagulationserscheinungen.** (Arh. kemiju **19**, 19—28, 1947. Original englisch.)

P. P. v. Weimarn versuchte als Erster, ausgehend von den Löslichkeitsverhältnissen, ein allgemeines Prinzip der Fällungserscheinungen zu finden. Der Löslichkeitsfaktor genügt aber weit nicht für eine eingehende Diskussion der Fällung heteropolarer Stoffe. Neben der Löslichkeit muß man den Einfluß der elektrischen Ladung an der Oberfläche der Primärpartikeln, weiterhin charakteristische Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Kristallgitters, sowie auch eine ganze Zahl anderer Faktoren in Betracht ziehen, die die Bedingungen in dem Fällungsmedium bestimmen. Wegen der Übersicht sämtlicher Elemente der allgemeinen Fällungstheorie wurden einige Versuchsbeispiele der Fällung des Silberchlorids und Silberbromids gegeben, die die Rolle einiger Faktoren von allgemeiner Bedeutung erklären.

In erster Linie wurde die Phänomenologie der Fällungsmaxima dargestellt und auf Grund der allgemeinen Lösungskurven der Systeme $AgNO_3$-KCl und $AgNO_3$-KBr in wässriger Lösung Kristallisations- und Konzentrationsmaxima definiert und charakterisiert. Die allgemeine Lösungkurve wurde mittels Konzentrationstyndallogrammen in verschiedenen Längeschnitten analysiert, wobei die Konzentration der einen Komponente konstant gehalten wurde (sog. Grundkomponente), während die Konz. der anderen Fällungskomponente (sog. überschüssige Fällungskomponente) systematisch von höchsten Konzentrationen bis zur Konzentration der Grundkomponente geändert wurde. Kristallisationsmaxima entstehen bei sehr niedrigen Konzentrationen (bei ca. 10 mal höheren Konzentrationen von der Konzentration des Lösungsproduktes). Konzentrationsmaxima entwickeln sich dagegen im Grenzgebiet der komplexen Löslichkeit, und ihre Ausdehnung gegen kleinere Konzentrationen der überschüssigen Fällungskomponente hängt von der Valenz der Gegenionen dieser Komponente ab. Bei dem Äquivalentverhältnis der uni-univalenten Komponenten entsteht das sog. isoelektrische Maximum. Zwischen dem Konzentrationsmaximum und Kristallisationsmaximum kann man unter speziellen Bedingungen Übergangsmaxima erhalten, die gewöhnlich einen periodischen Charakter tragen. Statt der Übergangsmaxima entwickelt sich öfter ein sekundäres Maximum, das vom Konzentrationsmaximum zum Kristallisationsmaximum übergeht und überdeckt die Effekte, die mit dem empfindlichen Mechanismus des direkten oder agglomeren Wachstums der Niederschlagspartikeln verbunden sind.

Zum Schluß wurde auf Grund der Ostwaldschen Aktivitätkoeffizient-Theorie ein Diagramm gegeben, in dem Verhältnisse zwischen den Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen verschiedener Wertigkeit, ihre kritischen ζ-Entfernungen, entsprechende Radien der Ionenatmosphären und Kurven der allgemeinen räumlichen Verteilung uni-univalenter Ionen bei verschiedenen Konzentrationen der überschüssigen Fällungskomponente in der Lösung skizziert wurden.

E. Matijević (Zagreb)

VI. Biochemie und Medizin

Rashevsky, N., **Umriß einer mathematischen Näherung an das Krebsproblem.** (Bull. Math. Biophys.. **7,** 69, 1945.)

Jede wachsende Zelle mit Wachstumsfaktor *g* äußert eine Art Hemmungseinfluß (*f*) auf Wachstum und Vermehrung benachbarter Zellen; während der Entwicklung differenzieren sich die meisten Zellen, wenige undifferenzierte dienen den Regenerationen. Da diese sich allmählich verringern und der Hemmungsfaktor herabgesetzt wird, bekommen Zellen mit *g*-Faktor das Übergewicht, und es kommt zu neoplastischem Wachstum. Diese Annahmen lassen sich dann mathematisch ausdrücken. [Es bedarf kaum des Hinweises, was gegen so weitgehende Vereinfachungen des Problems zu sagen ist; ansprechender schon ist die eingeschobene Untersuchung zur Auffindung eines mathematischen Ausdrucks für die Wundheilung, das Kolloidverhalten in der Entwicklung usw.] Pfeiffer (Bremen)

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Vom heutigen Stande unserer Kenntnis feinbaulicher (leptonischer) Zellstrukturen.** (Dtsch. Heilpfl., **10,** Nr. 5. 1944.)

Eine Zusammenfassung des vermuteten architektonischen Aufbaues des Cytoplasmas, wie er insbesondere nach Auffassung von W. Seifriz, P. Rondoni R. A. Peters und besonders A. Frey-Wyssling und W. J. Schmidt erscheint, und zahlreiche physikalische und Kolloidmerkmale der Zelle, ihr morphologisches und physiologisches Verhalten erklären kann. Eigenreferat

Wolpers, C., **Die Querstreifung der kollagenen Bindegewebsfibrille.** (Virchows Arch., **312,** 292, 1944.)

Elektronenmikroskopisch wechseln je nach Ursprungsgewebe an den 20—250 mμ breiten Fibrillen in der Achse 30—60 mμ breite schattendichte, formstabile D-Schichten mit 15 bis 50 mμ breiten strahlendurchlässigen, dehnbaren H-Schichten rhytmisch ab. [Diese Bestätigung einer von Hall, Jakus und Schmitt (J. Amer. Chem. Soc., **64,** 1234, 1942) elektronenmikroskopisch an unfixiertem Kollagen erhaltenen Rhythmik der Größenordnung 522—902 Å könnte vielleicht mit der röntgenographisch von Bear (ebenda, **64,** 727) dargestellten Periode von 640 Å in Beziehung gebracht werden, wenn Änderungen durch die präparative Technik angenommen werden.] Nach Os-Fixierung wird in D zwischen zwei schattendichten, 11—13 mμ breiten δ-Scheiben ein besser strahlendurchlässiges, wiederum dehnbares 8—34 mμ breites γ-Stück gefunden; dabei soll es sich nicht um Artefakte handeln und mindestens um ein Äquivalentbild i. S. von Nissl. Pfeiffer (Bremen)

Sjöstrand, Fr., **Eine neue Methode zur Herstellung sehr dünner Objektschnitte für die elektronenmikroskopische Untersuchung von Geweben nebst einigen vorläufigen elektronenmikroskopischen Beobachtungen über den submikroskopischen Bau der Skelettmuskelfaser.** (Ark. Zool. **35 A,** No. 5, 1944.)

Strukturen, welche den lichtmikroskopischen Myofibrillen entsprechen, sind noch nicht festgestellt worden, wohl aber fibrilläre Längsstrukturen in Netzform, deren dünnste als Elementarfibrillen (Mizelle) der quergestreiften Muskeln bezeichnet werden. Neben Fibrillen mit regelmäßiger Segmentierung in verschieden helle Partien gibt es andere ohne solche Gliederung; beide unterscheiden sich auch nach ihrem Verlauf durch die Querstreifen. Bei der festgestellten Querstreifung zeigt das Fibrillennetz abwechselnd in einem Streifen dichtere und unregelmäßige, im andern mehr in die Länge gezogene Maschen. Pfeiffer (Bremen)

Törö, I.-Debrecen, **Über humorale Regulierung der Speicherung in der Leber.** (Arch. exper. Zellforsch. **25,** 159, 1944.)

Zwischen den gewöhnlichen Endothelzellen und dem Retikuloendothel („Retothel") der Leber besteht keine potentielle Verschiedenheit, sondern nur ein Unterschied infolge der Milieuwirkung (Einfluß des Histamins). Die stärkere Speicherungsfähigkeit verdanken die Retothelzellen aber nicht dem Histamin, sondern einem aus der Leber extrahierbaren Stoff („Resaktor"), der durch funktionelle und histologische Versuche untersucht wird. Das Leberretothel reguliert den Stoffübertritt von Blut in Leber und umgekehrt. Die lenkende Wirkung des Resaktors zeigt sich in erhöhter Speicherungsfähigkeit und in der Zuführung des Speichermaterials zum Interstitium, das dann die Entgiftung übernimmt.
Pfeiffer (Bremen)

v. Euler, H., L. Ahlström und H. Hasselquist-Stockholm, **Spaltung der Nukleoproteide und Nukleinsäuren aus Leber und Jensensarkom in Gegenwart von Serum normaler und sarkomtragender Ratten.** (Svensk. kem. Tidskr. **56,** 239, 1944.)

Die Tatsache, daß Normalserum das Desoxyribosenukleoproteid aus Leber und Sarkom stärker spaltet als Sarkomserum, führt zu der Annahme, daß entweder das Normalserum ein später spaltendes hydrolysierendes Enzym enthält, oder daß im Sarkomserum ein Hemmstoff vorhanden ist.
Liesegang † (Bad Homburg)

Clark, G. L., M. L. Quaife u. M. R. B. Baylor, **Elektronenmikroskopische Eiweißstudien einschließlich solcher von Hämocyaninen und Nucleoproteinen.** (Biodynamica **4,** 153, 1943.)

Messungen an elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Loligo pealei-Hämocyanin ergeben einen durchschnittlichen Durchmesser von 8 mμ (aus der Röntgenbeugung errechnet 10 mμ), des von Limulus einen von 17 (Röntgendiffraktion: 19) mμ. Methodisch bemerkenswert sind Extraktionen von Nucleoproteinen mittels schwacher Salzlösungen; den Befunden mangelt die erwartete Spezifität [ähnlich wie bei dem Pfeiffer-Test auf Carcinom mit Kupferchlorid und Protein]. Pfeiffer (Bremen)

Monné, L., **Submikroskopische Strukturtypen des Zytoplasmas.** (Ark. Zool. **34B,** Nr. 5, 1942.)

Der leptonische Aufbau aus im Lipoidgehalt verschiedenem Spongioplasma (Möllendorffs „Arbeitsplasma") und Enchylema („Paraplasma") und die Trennung der beiden Phasen unter physiologischen und experimentellen Bedingungen (heteropolare, zentrische, periphere Entmischung, Strukturvergröberung) bilden den Ausgang für die Schilderung zahlreicher polarisationsoptisch und vitalfärberisch unterscheidbarer Formen, bei denen die Frage nach Artefakten sorgfältig geprüft wird. Pfeiffer (Bremen)

Monné, L., **Die induzierte Doppelbrechung des Gelmantels der Seeigeleier.** (Ark. Zool. **35 B**, Nr. 3, 1944.)

Der koagulierte Gelmantel ist positiv doppelbrechend zum Radius der Eier, der hoch hydratisierte negativ (Aufbau aus Proteinen und Kohlehydrat); die Proteinfadenmolekeln sind positiv zur Länge, die azetylierten oder aminierten Kohlehydrate negativ. Die positive Doppelbrechung des Gelmantels beruht hauptsächlich auf der Eigendoppelbrechung des Kohlenhydrats, die negative auf der Formdoppelbrechung der Proteine. In isotrop gefundenen Gelen heben beide einander auf (Folientextur des Gelmantels). Pfeiffer (Bremen)

Fischer, H.-München, **Plasmolyseform und Mineralsalzgehalt in alternden Blättern I.** (Planta **35**, 513, 1948.)

Alternde Blätter von Helodea und Fontinalis zeigen nach kritischer Anwendung der Plasmolyseform-Methode eine verminderte Viskosität. (Die Plasmolysezeit-Methode läßt eine kritische Untersuchung an den Objekten nicht zu, das Zentrifugierverhalten dürfte auf die Viskosität — womöglich mit dem Altern in abgeänderter Weise? — einwirken, und die messende Untersuchung der Brownschen Bewegung wird durch die im Alter nur geringe Dicke des Plasmamantels erschwert.) Mit dem Altern sinkt ferner der Gehalt an K, zumal im Verhältnis zu dem an Ca. Alterungsbefunde lassen sich mit verminderter Hydratation der Mizelle deuten und zu neuerdings erhaltenen Resistenzunterschieden mit dem Altern in Beziehung setzen.
Pfeiffer (Bremen)

Monné, L., **Über die Doppelbrechung der Kernhülle.** (Ark. Zool. **34 B**, Nr. 2, 1942.)

An isolierten und alkoholfixierten Kernen wird zum Radius negative Doppelbrechung (Folienbau) zwischen durchschnittlich 4,5 (dotterfreie Ovozyten von Chilo- und Diplopoden) bis 18,9 mμ (Zerebralganglien von Helix) festgestellt und deren Beeinflussung durch mancherlei Versuchseingriffe beschrieben. Im übrigen wird für eine Differenzierung der „Kernmembran" in eine dem Kern angehörende Eiweißlage und eine zum Zytoplasma zu rechnende lipoidreiche eingetreten; analog soll das äußere Plasmalemma nackter Protoplasten aufgebaut sein. Pfeiffer (Bremen)

Monné, L., **Lipoidverteilung, Phasentrennung und Polarität der Zelle.** (Ark. Zool. **34 B**, Nr. 4, 1942.)

An Spermatozyten (Helix) sind Elemente des Golgiapparats positiv zur Dicke (ungefärbt: Γ 12 mμ), die Mitochondrien positiv zur Länge; Vitalfärbungen erhöhen die Doppelbrechung und machen das in isotonischer NaCl- oder Ringerlösung isotrope Zytoplasma zu einem positiven Sphäriten (in 3% NaCl Γ bis 10 mμ). Das Plasmalemma ist negativ zum Radius (in 96% Alkohol Γ bis 21,5 mμ); der optische Charakter von Plasma und Grenzhaut kehren nach Vitalfärbung mit Chrysoidin um. Das Grundplasma weist außer einer durch Os-Schwärzung erkennbaren mikroskopischen Schichtung submikroskopisch abwechselnde Eiweißfolien und Lipoidlamellen auf (lipoidreiches Spongioplasma und -armes bzw. -freies Enchylema), die letzteren können tropfig zerfallen und Myelinfiguren ergeben. Pfeiffer (Bremen)

Hasman, M., **Untersuchung des Verlaufes der Bestimmungskurve in Messungen des Saugkraftpotentials in Pflanzengeweben.** (Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul [B] **8**, 167, 1943.)

Die Darstellung der Saugkraft als Funktion der Außenlösung ergibt keine Gerade, weil sich die Permeationsgeschwindigkeit hypo- und hypertonischer Lösungen unterscheiden. In letzteren ruft die beschränkte Dehnbarkeit der Zellwände einen zur Abszisse konkaven Kurvenverlauf hervor, während deren konvexer Verlauf wohl von einer mit zunehmender Konzentration steigenden Verdichtung der Plasmamembran herrührt. In hypertonischen Saccharoselösungen nimmt das Gewebegewicht mit der Konzentration der Außenlösung dauernd ab, bei KNO_3 kommt es hernach wieder zu einer Gewichtszunahme (Deutung: quellende Wirkung auf Plasmamembran, Eindringen einer spezifisch schweren Flüssigkeit in den Raum zwischen Zellwand und plasmolysiertem Protoplasten).
Pfeiffer (Bremen)

Brauner, L. u. M., **Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Wasserpermeabilität und elektrischer Ladung an Membranmodellen und in lebenden Pflanzenzellen.** (Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul [B] **8**, 264, 1943.)

Bei Zellophan und der Samenhaut von Phaseolus nimmt die Quellung mit abnehmender CH zu, die Permeabilität ab (die höhere negative Ladung der Wand wirkt stärker hemmend als die herabgesetzte mechanische Reibung); bei der Kalbsblase aber zeigen Quellung und Permeabilität im IEP gleichermaßen ein Minimum. Bei den Zellulosemembranen ist wegen der Größe der Poren die Hemmung hauptsächlich von der Wandladung abhängig, bei denen aus Protein ist in den kleinen Poren von Anfang an der mechanische Widerstand entscheidend und gehen Quellung und Permeabilität symbath. Parenchyme von Kartoffel und Beta zeigen maximale Wasseraufnahme bei p_H 6 [also bei dem IEP der Plasmagrenzschichten — der doch sonst durch ein Permeabilitätsminimum gekennzeichnet ist: Ref.]. Auch beim Plasmolysieren der Zwiebelepidermis wird schnellste Kontraktion bei p_H 5,3 [also wiederum maximale Permeabilität beim IEP des Plasmas: Ref.] gefunden; andererseits erfolgt die Deplasmolyse von Allium- und Phlomis-Zellen beim IEP am langsamsten, d. h. Permeabilität und Quellung gehen symbath (Deutung: Verdichtung der Plasmamembran durch vorangegangene Plasmolyse, Geschwindigkeit des Wasseraustritts jetzt nur von Porengröße bedingt). Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A. u. K. Wuhrmann-Zürich, **Zur Optik der Chloroplasten.** (Helv. Chim. Acta **30**, 20, 1947.)

F. Webers Quadranteneffekt und die anormale Folge der Interferenzfarben an Chloroplasten werden durch Untersuchung der Dispersion der Doppelbrechung und der Absorption als Kompensationseffekt nachgewiesen, welcher auch durch Gebrauch einer λ/16-Kompensatorplatte hervorgerufen werden kann (Bestätigung der Vermutungen von W. Menke und W. J. Schmidt auf der Stuttgarter Kolloidtagung 1938; vgl. Kolloid-Z. **85**, 256, 1938). — Vorteilhaft zu verwenden ist der Effekt zur Prüfung der Objektive des Polarisationsmikroskops auf Spannungsfreiheit. Pfeiffer (Bremen)

Arisz, W. H., **Absorption und Transport durch die Tentakeln von Drosera capensis II.** (Proc. Nederl. Akad. Wetensch. **45**, Nr. 8, 1942.)

Die Fortsetzung der früher mit Asparagin angestellten Versuche ergibt eine Abnahme der Aktivierung des Transports durch O_2 in der Reihe von Asparagin und den Aminosäuren über Harnstoff, Methyl-, Thio-, Phenylharnstoff zu Koffein. Die O_2-abhängige starke Aktivierung soll auf aktivem Transport, die schwach aktivierten, O_2-unabhängigen Bewegungen auf Diffusionen durch die Vakuolen beruhen. Lipoidlöslichkeit, Molekularvolumen und Dissoziation werden berücksichtigt; mit wachsendem Molekularvolumen nimmt die Stoffaufnahme unter aeroben Bedingungen im allgemeinen ab, die Abhängigkeit von der Lipoidlöslichkeit ist nicht so deutlich. Der Aktivierungsgrad steigt offenbar mit geringerem Diffusionsvermögen, worauf auch immer dieses beruhen mag.

Pfeiffer (Bremen)

Irmak, L. R., **Untersuchungen über den Temperaturkoeffizienten der Wasserpermeabilität.** (Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul [B] **8**, 202, 1943.)

Die Wasserpermeabilität ergibt die Reihe zunehmender Dichte: Zellophan > Kalbsblase > Samenhaut Vicia > Phaseolus > Aesculus; Q_{10} steigt in derselben Folge, wobei $Q_{25-35} > Q_{15-25}$ ist. Mit der Zeit fällt Q_{10} ab, und zwar im höheren Temperaturbereich schneller als im unteren; anfangs ist Q_{25-35} größer, nachher Q_{15-25}. Bei großer Porenweite verursacht die Absorption der Wassermolekeln an der Porenwänden nur geringen Durchtrittswiderstand, bei engen Poren aber geht jede Zunahme ihrer Weite mit verhältnismäßig starker Permeabilitätszunahme parallel.

Pfeiffer (Bremen)

Brauner, L. u. M., **Die Beziehungen zwischen Wasseraufnahme und Oxybiose in lebenden Pflanzengeweben II.** (Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul [B] **8**, 30, 1943.)

Die infolge Anatonose vermehrte Wasseraufnahme aerob gehaltenen Kartoffelparenchyms im Vergleich mit anaerobem wurde bisher mit verstärkter Dehnbarkeit der Zellwand erklärt; hier wird jetzt die totale, elastische und plastische Dehnbarkeit der Wand genau geprüft. Die Belastungs-Dehnungskurve in 50% Glyzerin plasmolysierten Parenchyms folgt nur kurz dem Hookeschen Gesetz, dann bleibt die Dehnung zurück (vielleicht infolge Lockerung der Haftpunkte), schließlich sind Dehnung und Belastung wieder proportional (Neubildung von Haftpunkten?). Turgeszentes Gewebe ist weniger dehnbar, da es unter Druck steht und der Turgor Formänderungen erschwert. Wiederholte Belastung und Entspannung senken totale und plastische Dehnbarkeit (besonders unter aeroben Bedingungen), steigern aber die elastische. Die CH-Abhängigkeit zeigt die Bedeutung der intermizellaren Substanz bei der Dehnung (Maximum der totalen und der elastischen Dehnbarkeit bei p_H 7, der plastischen bei p_H 6). Der Salzeinfluß auf Dehnbarkeit wird mit dem auf die Haftpunkte gedeutet (Abhängigkeit von Hydratation und Ladung der Kationen, in höherer Konzentration von dieser selbst).

Pfeiffer (Bremen)

Arisz, W. H., **Die aktive und passive Aufnahme von Stoffen durch Vallisneria.** (Versl. Nederl. Akad. Wetensch. **52**, 639, 1943.)

Bei Asparaginaufnahme wird eine Atmungssteigerung gefunden, unter anaeroben Bedingungen hört die Aufnahme auf, tritt aber Exosmose nicht ein. Nur in Lösungen weit geringerer Konzentration wird das Plasma für Asparagin vorübergehend permeabel (aerobe Diffusion). Plasmometrisch wird die Asparaginanhäufung in der Vakuole erwiesen; es muß also entgegen normaler Undurchlässigkeit Energie verbraucht sein, womit die Atmungszunahme erklärt wird. Die Anhäufung von Stoffen aus Leitungswasser (Zunahme des osmotischen Wertes des Zellsaftes) wird vom Licht abhängig gefunden, tritt aber auch bei CO_2-Entzug ein.

Pfeiffer (Bremen)

Monné, L., **Zytoplasmastruktur und Teilungsmuster des Seeigeleies.** (Ark. Zool. **35 A**, Nr. 13, 1944.)

Wenngleich hauptsächlich polarisationsmikroskopisch die Zellmorphologie nach experimentellen Eingriffen und bei der Zellteilung behandelt wird, so werden doch auch ständig die Kolloidveränderungen bei jenen beiden Umstellungen im Auge behalten und die einschlägige Literatur auch der Kolloidik angeführt.

Pfeiffer (Bremen)

Wiersum, L. K., **Eine Methode zur Durchströmung der Holzgefäße in der Wurzel in Verbindung mit dem Stofftransport in radialer Richtung.** (Versl. Nederl. Akad. Wetensch. **53**, 38, 1944.)

Die bisherigen indirekten Beweise der Permeabilität von Wurzelgewebe für Salze und organische Verbindungen (Schmidt und Peris) werden durch eine neue Methode ergänzt. Danach werden Ca und Rohrzucker in hohem Grade und ohne Einfluß durch Atmungshemmung durchgelassen (reine Diffusion).

Pfeiffer (Bremen)

Arisz, W. H., **Absorption und Transport durch die Tentakeln von Drosera capensis III.** (Versl. Nederl. Akad. Wetensch. **53**, 236, 1944.)

Nach den Versuchsergebnissen mit Aminosäuren, Asparagin, Saccharose, Salicin, K_3PO_4, Na_3PO_4, KCl, KNO_3 und NH_4Cl dürfte die aktive Absorption auf Bindung der Amphionen der organischen Stoffe und der An- und Kationen der Salze aus dem Milieu an „protoplasmatische Träger" in der Zellgrenzfläche beruhen. [Ob diese Bindung chemisch oder adsorptiv ist, müßte die Untersuchung des quantitativen Zusammenhanges zwischen Absorptionsgeschwindigkeit und Konzentration im Medium ergeben.] Diese „Plasmabindungstheorie" wird den Lipoid-, Ultrafilter- und Lipoidfiltertheorien und ihrer Vorstellung der freien Diffusion gegenübergestellt.

Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, (16) Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soweit die Lagerbestände noch ausreichen, kann sofort geliefert werden:

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 48

Entfärbungs- und Klärmittel

Von Dr. W. R. Aehnelt – Frankfurt a. M.

XII/250 Seiten mit 39 Abb. geb. DM 14,–, brosch. DM 13,—

Aus dem Inhalt: I. Allgemeiner Teil — II. Spezieller Teil: Einteilung der Entfärbungs- und Klärmittel — Herstellung der Entfärbungs- und Klärmittel — Kennzeichnung der Entfärbungs- und Klärmittel — Anwendung der Entfärbungs- und Klärmittel — Abtrennung der Entfärbungs- und Klärmittel — Methoden zur Beurteilung des Effektes und Bewertung von Klär- und Entfärbungsmittel — III. Sondergebiete der Anwendung — IV. Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln

---

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 49

Adsorption von Gasen und Dämpfen

Von Dr. K. Bratzler – Frankfurt a. M.

VIII/218 Seiten mit 97 Abb. geb. DM 14,–, brosch. 13,–

Aus dem Inhalt: Allgemeiner Teil — I. Die theoretischen Grundlagen der Adsorption — Spezieller Teil — II. Herstellung und Untersuchung speziell für die Gas- und Dämpfeadsorptionstechnik geeigneter Adsorptionsmittel — III. Die Adsorption im Laboratorium — IV. Die Adsorption in der Technik

---

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Naturwissenschaftliche Reihe · Band 9

Kolloide in der Technik

Von R. E. Liesegang †

2., völlig neu bearbeitete Auflage,

VIII/123 Seiten · Preis gebunden DM 4,70

Aus dem Inhalt: Leim und Gelatine — Leder — Kunststoffe — Zellstoff und Papier — Textil-Industrie — Anstrich-Technik — Bitumen zu Straßenbau — Schmiermittel — Reinigungsmittel — Glas, Keramik — Metalle — Photographie — Nahrungsmittel-Technik

---

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Frankfurt am Main

Im Mai 1949 erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

Etwa XVI und 360 Seiten, mit 114 Abbildungen

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Kolloid-Fibel

für Mediziner

Von R. E. Liesegang†

3., völlig neubearbeitete Auflage, 32 Seiten

Preis: broschiert DM 1,—

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Frankfurt am Main

Kürzlich erschien:

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

von **Professor Dr. M. Czerny,** Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. unter Mitarbeit von **Dr. H. Müser,** Wiss. Assistent am Physikalischen Institut der Univ. Frankfurt a. M.

VIII./114 Seiten, 63 Abbildungen, broschiert DM 8,—

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Frankfurt am Main